ÉCOLE SUPÉRIEURE DE PHARMACIE

HISTOIRE CHIMIQUE
DE
L'ACIDE SUCCINIQUE

THÈSE

PRÉSENTÉE ET SOUTENUE A L'ÉCOLE SUPÉRIEURE DE PHARMACIE

Le Août 1875

Pour obtenir le Diplôme de Pharmacien de 1re classe

PAR

Gustave FIÉVET
Né à la Capelle (Aisne)
EX-INTERNE DES HOPITAUX DE PARIS



PARIS
STALIN & PELLUARD, IMPRIMEURS
RUE SAINT-JACQUES, 225

1875



ÉCOLE SUPÉRIEURE DE PHARMACIE

HISTOIRE CHIMIQUE
DE
L'ACIDE SUCCINIQUE

THÈSE

PRÉSENTÉE ET SOUTENUE A L'ÉCOLE SUPÉRIEURE DE PHARMACIE

Le 7 Août 1875

Pour obtenir le Diplôme de Pharmacien de 1re classe

PAR

GUSTAVE FIÉVET
Né à la Capelle (Aisne)
EX-INTERNE DES HOPITAUX DE PARIS



PARIS
STALIN & PELLUARD, IMPRIMEURS
RUE SAINT-JACQUES, 225

1875

ÉCOLE SUPÉRIEURE DE PHARMACIE

DE PARIS

MM. CHATIN, Directeur.
BUSSY, Directeur honoraire.

ADMINISTRATEURS

MM. CHATIN, Directeur.
BERTHELOT, Professeur.
BOUIS, Professeur.

PROFESSEURS

MM. CHATIN	Botanique.	**PROFESSEURS DÉLÉGUÉS DE LA FACULTÉ DE MÉDECINE**
BERTHELOT	Chimie organique.	MM. GAVARRET.
A. MILNE-EDWARDS	Zoologie.	WURTZ.
BUIGNET	Physique.	
CHEVALLIER	Pharmacie galénique	
PLANCHON	Histoire naturelle des médicaments.	
BOUIS	Toxicologie.	
BAUDRIMONT	Pharmacie chimique.	
RICHE	Chimie inorganique.	

PROFESSEUR HONORAIRE : M. CAVENTOU.

AGRÉGÉS EN EXERCICE

MM. G. BOUCHARDAT.	MM. JUNGFLEISCH.
BOURGOIN.	LE ROUX.
J. CHATIN.	MARCHAND.

M. CHAPELLE, *Secrétaire.*

A M. LE D[r] BOURGOIN

DOCTEUR ÈS-SCIENCES

Professeur agrégé à l'École supérieure de pharmacie, — Pharmacien en chef de l'Hôpital des Enfants malades.

A LA MÉMOIRE DE MON PÈRE

DOCTEUR EN MÉDECINE, A LA CAPELLE (AISNE)

A MA MÈRE

A MES FRÈRES ET A MES SŒURS

A LA MÉMOIRE DE MON GRAND'ONCLE, WATEAU

CONSEILLER HONORAIRE

Près la Cour d'appel d'Amiens.

PRÉPARATIONS

Pharmacie galénique

I. *Sirop d'acide tartrique.*

II. *Extrait de gaïac.*

III. *Pâte de jujubes.*

IV. *Pommade épispastique au Garou.*

V. *Teinture de Mars tartarisée.*

Pharmacie chimique

I. *Bismuth purifié.*

II. *Acide chlohydrique dissout.*

III. *Oxyde rouge de mercure.*

IV. *Cyanure de zinc.*

V. *Acide lactique.*

HISTOIRE CHIMIQUE DE L'ACIDE SUCCINIQUE

SYNONYMES : Sel essentiel ou volatil de Succin ;
Acide du Succin ou de l'Ambre jaune ;
Sel d'Ambre ;
Acide Karabique ;
Acor succinicus ;
Acidum succinicum.

« La science a autant à gagner des
« travaux qui la simplifient que de
« ceux qui étendent son domaine. »

PELLETIER et WALTER.

(Annales de Physique et de Chimie,
3ᵉ série, t. IX, p. 89 (an 1843).

INTRODUCTION

DU SUCCIN



Propriétés physiques.

Le *succin*, ambre jaune ou *Karabé*, *electrum*, ἤλεκτρον, est une matière résineuse solide, fragile, mais peu friable, qui se présente tantôt en rognons et en nodules, tantôt en morceaux plats, irréguliers, offrant une grande diversité de teintes.

Le succin pur, typique, est translucide, brillant, d'une nuance jaune dorée toute spéciale, la couleur ambrée. Il est alors susceptible d'être taillé, tourné et poli pour la bijouterie.

Mais il est souvent opaque et terne, jaune-blanchâtre, orangé, rouge-hyacinthe, vert, ou violet fleur de pêcher. Presque inodore et insipide à la température ordinaire, par le frottement, il s'échauffe et acquiert une odeur forte, d'abord suave, puis désagréable et nauséeuse.

Sous l'influence de la chaleur, il prend feu à l'air, se boursoufle, fond partiellement, répand d'épaisses vapeurs blanches, et finalement laisse un charbon volumineux noir et luisant.

Il est distinct du Mellite et du Copal.

Il offre une grande ressemblance avec d'autres substances résinoïdes; deux surtout : le mellite ou mellate

d'alumine hydraté, appelé autrefois succin cristallisé, que Dufrénoy, dans sa méthode chimique de classification des minéraux, place avec lui dans la classe des combustibles, famille des résines; le Copal dur, gomme résine de l'Hymenaa verrucosa, plante appartenant à la grande classe des légumineuses, famille des Cœsalpiniées ou Cassiées.

Il s'en distingue par les caractères suivants:

Le succin est amorphe, le mellite cristallise en octaèdres ou en dodécaèdres irréguliers.

Le succin a pour densité moyenne 1.06, — la densité du mellite est 1.62.

Le mellite est infusible; calciné, il laisse de 14 à 15 0/0 de cendres blanches formées essentiellement d'alumine; il se dissout dans les acides et dans les alcalis caustiques. — Le succin est fusible; calciné, il ne laisse que 3 à 5 0/0 de cendres, qui contiennent peu d'alumine; il est insoluble dans les acides, et peu soluble dans les alcalis.

Quant au copal, voici quelles en sont les propriétés distinctives: Exposé à la flamme d'une bougie, le copal fond complètement sans se boursoufler, s'écoule goutte à goutte, et répand une odeur affaiblie de copahu. — Le succin est moins fusible, se boursoufle, ne coule pas, et développe une odeur âcre et désagréable.

Le copal est soluble dans l'alcool; sa dissolution alcoolique évaporée, laisse un résidu blanc et poisseux. — Soumis à la même épreuve, le succin, imparfaitement soluble dans l'alcool, laisse une matière sèche et transparente.

Le copal est entièrement soluble dans l'huile volatile de Cajeput, qui ne dissout nullement le succin, même quand elle entre en ébullition. (Napier-Draper.)

Toutefois ces trois substances, assurément très-différentes, si l'on ne se contente pas d'un examen superficiel, se rapprochent par une importante propriété physique:

elles s'électrisent par le frottement ; en d'autres termes, si l'on s'en rapporte à la simple étymologie elles se comportent comme le succin.

Comment se comporte le succin ?

Son nom persan, Karabé, nous l'apprend : il attire les pailles, les corps légers. Cette importante propriété communiquée au succin par le frottement, cette puissance attractive, absolument indépendante des lois de la pesanteur, fut observée pour la première fois, 600 ans avant notre ère, par un des sept sages de la Grèce, Thalès de Milet. C'était la révélation d'une force naturelle primordiale jusqu'alors ignorée. Et pourtant cette force n'en resta pas moins inconnue pendant plus de vingt siècles encore.

Origine du Succin.

Le philosophe de Milet indiqua seulement le fait observé, sans en chercher l'explication. Il ne remonta pas à la cause, à la force, il ne tira aucune conséquence, et sa découverte resta stérile jusqu'au milieu des temps modernes. — Est-ce à dire qu'elle était tombée dans l'oubli ?

Non, sans doute. Mais l'esprit d'investigation, l'esprit scientifique avait pris une autre direction. On se demandait quelle était cette substance mystérieuse classée parmi les diamants et les pierres précieuses. — D'où venait-elle ? Comment s'était-elle formée ?

Dès l'antiquité, poëtes et savants en cherchèrent l'origine. Les poëtes redirent les mythes fabuleux, et chantèrent la triste destinée de Méléagre et de Phaéton : les sœurs de ces héros répandirent des flots de larmes, et ces larmes précieuses, recueillies dans les entrailles de la terre ou au sein des eaux formèrent l'ambre jaune. Nous rions aujourd'hui de ces fantaisies de la fable, voyons les fantaisies de la science antique.

Pour expliquer la formation du succin, les naturalistes imaginaient les plus étranges hypothèses, et pour n'en citer qu'une : c'était, suivant quelques savants, l'urine durcie de certains mammifères.

Mais laissant de côté ces allégations bizarres de la science à son enfance, on voit bientôt nettement poser les termes du problème.

Le succin, par son origine, appartient-il au règne minéral ou au règne végétal ?

Philémon, cité par Pline l'Ancien, le regarde comme un suc minéral particulier détaché par la mer et porté sur les côtes où il est desséché et durci par les rayons du soleil.

Pline, au contraire, soutient que le succin n'est qu'une résine de pin épaissie par la fraîcheur de l'automne. La lutte s'établit entre ces deux théories ; les alchimistes du moyen âge compliquèrent la question sans l'élucider ; et le débat se continue jusqu'aux temps modernes. — Rien n'est changé que les champions. George Agricola et Hartmann soutiennent l'hypothèse de l'origine minérale, se fondant sur la découverte de nodules de succin au milieu des pyrites de fer sur le rivage méridional de la Baltique. Frédéric Hoffmann et Girtanner adoptent seulement les idées de Pline, avec quelques corrections. « Le succin, dit Girtanner, est une huile végétale rendue concrète par l'acide des fourmis, de l'espèce *formica rufa*, de Linné, qui habite les anciennes forêts de sapins où l'on trouve le succin fossile. »

Au commencement de notre siècle, au dire de Fourcroy, on admettait généralement « que le succin est dû à un suc résineux qui a coulé d'abord fluide de quelque arbre ; que ce suc, enfoui plus ou moins dans la terre par les bouleversements du globe, s'est durci et imprégné des vapeurs minérales et salines circulant dans son inté-

rieur. » Cette opinion, Fourcroy la combat ; et malgré tout le respect que nous devons à l'illustre auteur du *Système des connaissances chimiques*, il faut bien reconnaître qu'il emploie de véritables sophismes.

On trouve parfois, dans le succin de Sicile, des insectes dont les formes sont intactes. Comment, objecte Fourcroy, une huile, séparée dans les entrailles de la terre, pourrait-elle contenir des animaux qui vivent à sa surface ? Il n'y a pas même apparence que ce suc résineux ait été altéré au sein de la terre par les acides concentrés ; car l'action de ces acides l'aurait noirci et mis dans un état charbonneux. Or, ces raisons, alléguées par Fourcroy pour combattre la théorie de l'origine végétale du succin, doivent au contraire être invoquées pour la défendre : c'est un caractère inhérent aux matières organiques d'être noircies, carbonisées par les acides minéraux concentrés ; et, puisqu'on trouve des insectes entiers emprisonnés dans des nodules de succin, il est logique de conclure avec la science contemporaine qne le succin, comme les autres résines et gommes résines dont l'origine est connue, comme les térébenthines, a découlé d'un conifère fossile appartenant soit au genre Pinus (*Pinus succinifer* de Gœppert) : soit au genre Dammara ou au genre Araucaria, comme le supposait Guibourt ; cette résine, enfouie dans les grandes révolutions géologiques avec l'arbre même qui l'avait sécrétée, a retenu et enveloppé les insectes imprudents qui s'y étaient englués. Ne la trouve-t-on pas surtout dans les terrains de lignites, au milieu de ces immenses forêts souterraines et sous-marines, où l'on reconnaît parfois des ifs et d'autres conifères avec leurs écorces parfaitement conservées ?

Toutes les variétés de succin portent d'ailleurs des marques de son origine végétale.

Provenance du Succin.

Le succin abonde sur le littoral allemand de la Baltique. Mais on l'a encore découvert en Sibérie, en Angleterre, en France et en Sicile. On l'exploite principalement dans la Prusse ducale et le mode d'exploitation varie avec le milieu où on le trouve. On l'extrait du sol, dans des mines particulières, ou on le pêche dans la mer, à l'aide de filets. On obtient ainsi des variétés commerciales différentes, qu'on peut, avec Virrey, diviser en 4 catégories :

1° *Le succin de la Baltique* qui se présente en morceaux ronds et polis. On y trouve souvent des fragments de bois.

2° *Le succin des dunes.*

3° *Le succin des lignites.*

4° *Le succin des terrains d'alluvion.*

On en récolte environ cent mille kilog. par an.

On en emploie près de la moitié à fabriquer le vernis et la laque de succin, pour la teinture et la photographie. Les plus beaux fragments sont réservés à la bijouterie et à la tabletterie ; les plus petits morceaux, à la pharmacie, pour quelques préparations aujourd'hui abandonnées pour la plupart, telles que : la teinture, les trochisques, l'esprit, l'huile empyreumatique de succin, l'eau de luce, la liqueur de corne de cerf succinée, le sirop de Karabé et surtout l'acide succinique impur.

Composition chimique du Succin

Ainsi l'examen attentif du succin, et des gisements du succin, aurait dû éclairer Fourcroy et lui démontrer son

erreur. Mais ces faits lui échappent ; et c'est aussi vainement qu'il cherche à déterminer la composition du succin.

Suivant lui, l'ambre jaune contient :

1° Une grande quantité d'huile volatile, aromatique, très-inflammable qui paraît saponifiable par les alcalis ;

2° Un acide combiné avec cette huile, d'abord nommé sel volatil du succin, et regardé depuis quelque temps par divers savants comme un sel alcali ;

3° Une très-petite quantité de terre dont on n'a pas examiné la nature.

4° Quelques atomes de fer.

Que conclure de cette analyse vague et incomplète? La véritable constitution du succin ne fut établie que par les travaux analytiques de Drapiez et de Berzélius.

Drapiez en fixa les éléments :

1° Éléments organiques : 94,63	Carbone............	80,59
	Hydrogène..........	6,31
	Oxygène...........	7,73
		94,63
2° Matières minérales : 3,27	Chaux............ââ	1,54
	Alumine............	1,10
	Silice.............	0,63
		3,27
2,10	Perte.....................	2,10
100,00		100,00

D'après Berzélius ces éléments sont ainsi groupés :

1° *Huile volatile*, d'odeur agréable, en petite quantité ;

2° *Deux résines* combinées intimement à l'huile volatile, solubles dans l'éther, les alcalis et l'alcool, mais inégalement : L'une,

la résine jaune, y est très-soluble même à froid ;

L'autre, la résine blanche, peu soluble dans l'alcool froid se dissout entièrement dans l'alcool bouillant ; mais, par refroidissement, se précipite de sa dissolution sous forme de matière blanche pulvérulente ;

3° *Acide succinique ;*

4° *Bitume de succin.* — Sous ce nom, Berzélius désigne
88 à 90 °/₀ le résidu jaune que laisse le succin, résidu insoluble dans l'alcool, l'éther, les huiles fixes et volatiles et les alcalis. C'est pour lui la partie essentielle du succin ; les autres produits : l'huile volatile, les deux résines et l'acide succinique ne s'y trouvent qu'accidentellement.

En outre, d'après M. Ernest Baudrimont, comme principe constituant, le succin renferme toujours un peu de soufre, de 2 à 5 millièmes, et cette quantité de soufre semble varier en raison inverse de la richesse du succin en acide succinique.

Enfin, j'ajouterai que beaucoup d'auteurs ont signalé dans le succin une matière camphrée. Schrœtter et Forchlammer avaient avancé que le succin, débarrassé par l'éther de toutes les parties solubles, présentait la composition du camphre des laurinées : $C^{20} H^{16} O^2$.

En 1860 (1), MM. Berthelot et Buignet ont démontré que ce camphre est au contraire un camphre isomérique

(1) *Journal de Pharmacie et de Chimie*, t. XXXVIII, p. 19.

avec le camphre de Bornéo. Ces savants émettent l'opinion que ce camphol existe dans le succin sous la forme d'un composé éthéré, isolable par conséquent sous l'influence des alcalis. — Traite-t-on le succin par un corps oxydant, tel que l'acide nitrique, on obtient alors un camphre véritable, isomérique avec le camphre des laurinées.

HISTOIRE CHIMIQUE DE L'ACIDE SUCCINIQUE

CHAPITRE PREMIER

HISTORIQUE

Découverte du Sel de succin par George Agricola

(VERS 1560)

Bien que le succin soit connu depuis les premiers âges du monde, l'acide succinique est resté longtemps inconnu. Pendant plusieurs siècles les alchimistes distillèrent le succin, sans jamais examiner attentivement les résultats de leurs opérations; et livrés tout entiers à la poursuite de rêves chimériques, ils négligèrent toute observation sérieuse. Du moins si quelque savant de la vieille école a découvert par hasard l'acide succinique, son secrct est mort avec lui. D'ailleurs, s'abandonnant sans réserve aux caprices de l'hypothèse, ils opéraient dans les conditions les plus irrégulières, avec les appareils les plus compliqués, et l'on est forcé de refuser à leurs expériences tout caractère scientifique.

C'est un savant médecin de Misnie, George Agricola, qui le premier, vers 1560, signala parmi les produits obtenus dans la distillation de l'ambre jaune « Quelque chose de blanc et de subtil qui a quelques apparences de sel, et qui ressemble en quelque façon à du sel. »

Boyle, Barchusen et Boulduc établissent qu'il est acide.

(FIN DU XVIIe SIÈCLE)

Le premier pas est fait. — Mais quelle est cette substance saline et subtile?

La découverte de George Agricola est bientôt confirmée par Maurice Hoffmann, professeur à Altdorf, par Glaser, Lefèvre et Charas, qui, à cause de sa *subtilité*, classèrent la nouvelle substance parmi les alcalis volatils, et admirent qu'il faisait effervescence avec les acides, sans doute parce qu'ils opéraient sur une matière impure, souillée de carbonates.

Ces chimistes n'ajoutèrent rien à la découverte de George Agricola, si ce n'est une erreur encore accréditée du temps de Fourcroy. Suivant Klaproth et Wolff, ce fut Boyle qui le premier démontra que ce sel était acide et non pas alcali. Cet honneur, d'avoir affirmé l'acidité du sel de succin, est attribué par d'autres chimistes à Barchusen dont les expériences furent exposées en 1699 par Boulduc le père à l'Académie des Sciences. Boulduc déclara qu'il les avait vérifiées lui-même. « Le sel volatil de succin, dit-il, bien loin de faire effervescence avec les acides, le fait avec l'huile de tartre, le plus fort de tous les alcalis. Par là, il est bien sûr que ce sel est acide. »

Hypothèse de Frédéric Hoffmann : l'acide du succin est le vitriol.

Ainsi, à la fin du XVIIe siècle, il est reconnu devant l'Académie des Sciences, que le sel volatil de succin est un acide. Mais quel est cet acide ? Est-ce *cet acide des fourmis* qui, selon Girtanner, a contribué à former le suc-

cin? Cette hypothèse ingénieuse d'un véritable acide organique, principe constitutif du succin passe inaperçue. Et tandis que Jean Maurice Hoffmann (1709) contredit Boyle, Boulduc et Barchusen, en soutenant que le sel de succin, avec très-peu d'acide, contient beaucoup de parties alcalines. Frédéric Hoffmann, professeur à Hale, tout en reconnaissant qu'il est bien de nature acide, conteste le premier caractère qu'on lui ait reconnu : sa volatilité. Il faut augmenter le feu considérablement pour le sublimer, c'est donc un sel d'une nature très-fixe qui ne le cède pas en force à l'acide vitriolique. — D'ailleurs, dans des fouilles récemment exécutées sur les côtes de la Baltique, au-dessus d'un lit de sable contenant beaucoup de succin, on avait mis à nu un gisement de pyrites martiales, surmonté d'une couche de lignite. Cette découverte suggère à Frédéric Hoffmann une idée singulière : la chaleur souterraine a fait découler de ces lignites une huile semblable à l'huile de pétrole; cette huile, traversant la mine vitriolique inférieure, s'y empreint de l'acide du vitriol, et constitue avec cet acide le corps résiniforme du succin que l'on trouve au-dessous de la mine vitriolique, dans le lit de sable. Hoffmann en conclut hardiment, avec Junker et Neumann, que l'acide du sel de succin est l'acide même du vitriol qui, rencontrant dans ces terrains de l'huile de pétrole, s'y unit pour constituer le succin.

Hypothèse de Bourdelin : c'est l'esprit de sel (1742)

Ces conclusions furent critiquées par Bourdelin dans un mémoire remarquable lu à l'Académie des Sciences en 1742. — Bourdelin reconnaît, avec F. Hoffmann, que le sel de succin, traité par le vitriol, ne dégage pas la vapeur acide, et qu'il a une grande affinité pour l'huile de tartre, fait déjà signalé par Barchusen et Boulduc. Mais

il objecte que, le sel étant impur, le vitriol et l'alcali attaquent d'abord l'huile qui le souille. Le seul vestige de vitriol qu'on rencontre dans le succin, dit-il, provient d'un peu de pyrites qui s'y trouvent mêlées. Alors quel est cet acide ? Ce n'est pas l'acide nitreux, car le succin ne fuse pas sur les charbons ardents, propriété caractéristique du nitre : Bourdelin admet que le succin, originairement fluide, en contact au sein de la terre avec le sel gemme, ou dans la mer avec le sel marin, s'est combiné avec l'esprit de sel, et s'est ainsi épaissi et durci. A l'appui de son hypothèse, il institua diverses expériences :

1° Il constata que le sel de succin du commerce est toujours souillé par une huile dont il n'est jamais complétement purifié par le vitriol même ;

2° Pour l'obtenir pur, il le mêla au double de son poids de nitre et projetta ce mélange dans un creuset chauffé au rouge ;

3° Il étudia les propriétés de ce sel ainsi purifié, et reconnut qu'il décrépitait sur des charbons ardents, produisait la lune cornée avec les sels d'argent, et exhalait une odeur sensible d'acide marin sous l'influence de l'huile de vitriol. Il conclut que l'acide du succin était l'esprit de sel.

Découvertes de Bourdelin.

Que conclure aujourd'hui de ces expériences ? Simplement que Bourdelin opérait sur une matière mêlée de chlorures, soit que ces chlorures souillassent l'acide succinique lui-même, soit qu'il les eût introduits en employant un nitre impur. Mais après avoir fait ces réserves, il serait injuste de méconnaître la valeur très-réelle des travaux de Bourdelin. Au point de vue philosophique, il

a le mérite d'avoir le premier entrepris sur la question des expériences sérieuses. Au point de vue pratique, pour purifier l'acide succinique, la déflagration avec le nitre ne pouvant donner que du succinate de potasse, décomposable lui-même à une température élevée, a été justement abandonnée.

On ne peut purifier ce corps comme un métal : comme le bismuth ou l'antimoine. Mais la méthode a survécu, c'est la méthode générale d'oxydation. Au lieu du nitre, on emploie aujourd'hui avec succès l'acide nitrique. C'est encore Bourdelin qui le premier définit avec précision les formes géométriques de l'acide succinique, cristaux transparents rectangulaires, semblables à ceux du chlorure de potassium, avec lequel il le confond. Il signale l'importante réaction produite avec les sels de fer, ce précipité brun gélatineux caractéristique. « C'est, dit-il, un sel singulier et peut-être unique en son espèce, un sel volatil acide, tandis que les autres sels volatils connus sont tous alcalis. »

Pourquoi donc alors y chercher l'acide vitriolique, comme Frédéric Hoffmann, l'acide nitreux, comme d'autres, ou l'acide marin, comme Bourdelin ? C'est que ces chimistes ont tous observé que ce corps est un acide qui neutralise énergiquement les bases, un acide fort. Or, on ne connaît que trois acides forts, jouissant de cette puissance de saturation : le vitriol, l'acide nitrique, l'esprit de sel. L'acide du succin est un acide minéral : on n'en peut douter.

L'acide du Succin est végétal : Travaux de Pott et du Docteur Roux.

Il semble donc que la science ait rétrogradé ; puisque, cinquante ans après Boyle, Barchusen et Boulduc, on a

constaté la nature acide du sel essentiel de succin que Bourdelin semble admettre sans la moindre affirmation catégorique, puisque, sans profiter de l'hypothèse de Girtanner, on ne songe pas que cet acide est peut-être organique. Mais bientôt Pott allait faire avancer la science (1759).

Il reprit les études de Bourdelin, et démontra que l'acide du succin n'était pas l'acide muriatique. Après avoir constaté que l'acide brut sublimé seul laisse un résidu charbonneux ; et que, soumis à l'action de l'acide nitrique, il se volatilise sans altération, au nitre proposé par Bourdelin, pour le purifier, il substitua heurcusement cet acide azotique. Il termina sa dissertation par cette belle théorie qui explique la constitution du succin par la présence d'un acide végétal.

Quelques années après (1765), le Dr Roux, dans l'*Encyclopédie* ou Dictionnaire raisonné des Sciences, des Arts et des Métiers, proposa deux autres procédés de purification : la méthode dcs cristallisations réitérées ; et la distillation d'un mélange de succinate de chaux et d'acide sulfurique. Il critiqua avec beaucoup de justesse les erreurs de Bourdelin, et voici le résumé de ccs propositions :

1° Le sel de succin étant volatil, quand on le fait détonner avec du nitre, il se dissipe avec l'acide du nitre, et il ne reste qu'un alcali fixc pur.

2° De quelque manière qu'on l'unisse avec l'acide nitreux, il ne lui donne pas la propriété de dissoudre l'or, preuvc évidente qu'il n'est pas de la nature de l'acide du sel marin.

3° Ce n'est pas un sel vitriolique, comme l'ont prétendu avec Frédéric Hoffmann, Neumann et Sendelius, puisqu'il ne forme pas de soufre avec la poudre de charbon.

4° On est beaucoup plus fondé à le regarder comme un sel végétal, avec M. Pott.

Hypothèse de l'unique acide végétal.

Ainsi, voilà une substance volatile, acide, ce n'est pas un acide pur, puisqu'elle a une forme concrète, cristalline. Tel est l'état de la question. — Ces mots acide et sel sont encore bien mal définis : ils n'ont pas le sens précis que leur donne aujourd'hui la nomenclature chimique. Les chimistes du XVIII[e] siècle ne peuveut avoir une idée nette de la constitution du sel de succin. Pour Pott et Roux, c'est un sel à acide végétal. Mais quel est cet acide ? Est-ce l'acide des fourmis, de Girtanner ? Il n'est pas connu : on n'admet encore qu'un seul acide organique désigné sous ce nom vague d'acide végétal ; c'est l'acide du vinaigre, et de la crême de tartre. Le sel de succin est aussi formé de cet acide végétal et ce même Schèele, qui n'a pas encore distingué l'acide du vinaigre de l'acide du tartre, trouve au flegme de la distillation du succin les propriétés de l'acide acéteux. Sans doute ce flegme ou esprit volatil de succin contient de l'acide acétique, mais il contient également de l'acide succinique. Comment distinguer ces deux acides avec les méthodes imparfaites d'analyse dont on dispose à cette époque ? Cependant cette hypothèse de l'unique acide végétal Schèele la réduit bientôt à néant en découvrant l'acide tartareux ou tartrique (1770). — Cet acide est bien voisin de l'acide succinique. Bientôt Lavoisier, posant les fondements de la chimie moderne, publie sa nomenclature, et précise les notions, jusqu'alors si confuses, de sel, d'acide et de base. La vérité va se révéler :

Lavoisier : place de l'acide succinique dans la nomenclature.

Dans presque toutes les questions de chimie, le nom de Lavoisier fait époque. Dans son traité de chimie (1789), il rend au sel volatil de succin le nom d'acide succinique que lui avaient donné Boyle, Barchusen et Boulduc, et lui assigne son véritable rôle dans la statique chimique. Ce n'est pas un sel, c'est un acide, bien qu'il « n'altère que faiblement les teintures bleues végétales, et qu'il n'ait pas dans un degré très-éminent les qualités d'acide. »

D'après Guyton de Morveau, il classa les bases, d'après leur affinité pour cet acide, dans l'ordre suivant :

Baryte, chaux, potasse, soude, ammoniaqne, magnésie, alumine, zinc, fer, manganèse, cobalt, nickel, plomb, étain, cuivre, bismuth, antimoine, arsenic, mercure, argent, or, platine.

Mémoire de Guyton de Morveau (1798): l'acide succinique est un acide organique spécial

Il fallait déterminer la constitution et les propriétés de cet acide. Le 6 fructidor, an VI de la République française (1798), à la séance de l'Institut national, Guyton lut un mémoire de grande valeur, où il se proposait de résoudre les questions suivantes :

1° Quelle est la nature de l'acide succinique ?

2° Peut-il être résous en ses éléments ?

3° Dans ce cas, quels sont les produits de la décomposition ?

4° Quelles sont les propriétés caractéristiques de sa base acidifiable ?

5° Doit-il être placé parmi les acides dont nous séparons les principes ?

Guyton, avec un véritable esprit scientifique, expose d'abord les conditions dans lesquelles il opère, et les circonstances qui rendent ses expériences difficiles et laissent quelque incertitude sur leurs résultats.

Le succin ne tient que très-peu d'acide ; l'acide succinique est volatil, échappe à l'action du feu et des substances qui pourraient former de nouvelles combinaisons avec quelques-uns de ses principes. Il est surtout très-difficile de l'obtenir exempt de toute partie huileuse. Or, pour peu qu'il en retienne, aucune conséquence à tirer du résidu charbonneux de la combustion, ni des détonations avec le nitre, ni de la production du gaz nitreux, lorsqu'on distille dessus de l'acide nitrique ; à moins qu'on ne se puisse assurer d'ailleurs que la décomposition est radicale et complète. Suivant Wesztrumb, le sel de succin, traité à plusieurs reprises par l'acide nitrique, se résout à la fin en acide acéteux et en acide oxalique. Mais cette conversion a été essayée vainement par Heyer et par Guyton lui-même. Pour éliminer l'huile de l'acide succinique, Guyton recommande le procédé de Pott. Il reconnaît que cet acide, très-semblable au premier coup d'œil à l'acide oxalique, s'en distingue parce qu'il est peu soluble dans l'eau, et ne précipite pas le sulfate de chaux ; uni à la soude, il ne peut être volatilisé par la chaleur ; mais il est décomposé à une haute température, et alors une partie de ses éléments se recombine dans les proportions qui constituent l'acide acéteux, suivant l'observation de Schèele. Guyton conclut :

1° Cet acide doit être rangé dans la classe de ceux qui se détruisent par une nouvelle combinaison de leur base et se résolvent en gaz acide carbonique, gaz hydrogène carboné, et en carbone ;

2° La nature de cet acide concourt avec les observations minéralogiques pour assigner une origine végétale au succin.

Classification de Fourcroy

Ainsi peu à peu la vérité se dégage : l'acide succinique est un acide végétal particulier, distinct des acides acétique, tartrique et oxalique. Vers la même époque (1792), dans sa philosophie chimique, Fourcroy le range dans sa 3e classe qui comprend les acides à radicaux binaires, acides végétaux dont le radical commun est composé d'hydrogène et de carbone parce qu'il appartient à des bitumes dont l'origine est manifestement végétale et ces corps sont ainsi caractérisés :

1° Ils sont tous décomposables par un grand feu, et par une addition suffisante d'oxygène ;

2° Dans cette décomposition, ils donnent de l'eau et de l'acide carbonique formés par la séparation de leur hydrogène et de leur carbone, et par l'union spéciale de chacun de ces éléments à l'oxygène.

3° Ils peuvent être convertis les uns dans les autres, ce qui tient à ce qu'ils ne diffèrent entre eux que par les proportions de leurs trois éléments.

On doit insister sur ce dernier caractère assigné par Fourcroy aux acides végétaux de la 3e classe : les acides succinique, mellitique, citrique, malique, gallique, benzoïque. Dès la fin du XVIIIe siècle, ce puissant génie ouvre une nouvelle voie à la chimie encore dans l'enfance. Les acides organiques sont à peine connus ; et déjà Fourcroy indique la possibilité de ces transformations, de ces métamorphoses que la science allait bientôt tenter et produire par de longues et laborieuses expériences. De ces métamorphoses aux synthèses des corps organiques, en apparence il n'y a qu'un pas ; et ce pas, il fallut plus

de 60 années pour le franchir. *La philosophie chimique* de Fourcroy parut en 1792. *La Chimie fondée sur la Synthèse* de M. Berthelot fut publiée en 1860.

L'Acide succinique est distinct de l'Acide pyromucique : Erreur de Trommsdorff

Schèele avait découvert en 1780 l'acide saccholactique ou mucique, et avait observé que cet acide se décompose à la distillation en produisant quelques cristaux qui se subliment dans le col de la cornue, et qu'il comparait à l'acide benzoïque ou à l'acide succinique. Imbu des idées de Fourcroy, Trommsdorff reprit l'expérience de Schèele, et, espérant avoir obtenu un acide succinique artificiel, il compara les propriétés de ce corps, sa saveur, sa solubilité dans les divers véhicules, aux propriétés de l'acide succinique naturel. Il crut voir les plus grandes analogies ; et de ces analogies, il conclut hardiment à l'identité des deux corps. Cette tentative fut répétée par Robiquet et Colin (1817), qui ne purent vérifier l'assertion de Trommsdorff, et renoncèrent d'ailleurs à un procédé de préparation qui eût été trop dispendieux.

Houtou-Labillardière démontra que ce prétendu acide succinique est un acide particulier qu'il nomma *acide pyromucique*, pour en rappeler l'origine. Sans doute, ainsi que le dit Trommsdorff, il y a quelque similitude entre ces acides : tous deux se volatilisent sans altération, sont peu solubles dans l'eau à la température ordinaire, beaucoup plus solubles dans l'eau bouillante, sensiblement solubles dans l'alcool. Ils ne diffèrent essentiellement que par leur composition, leur forme cristalline, leur réaction avec les sels de fer. L'acide succinique, représenté par la formule $C^8 H^6 O^8$ cristallise en aiguilles; avec les persels de fer, il forme un précipité brun-rou-

geâtre. L'acide pyromucique, dont la formule est $C^{10} H^4 O^6$, cristallise en lamelles et communique aux sels ferriques une teinte verdâtre.

Cette erreur d'un chimiste aussi éminent que Trommsdorff montre combien était encore peu connu l'acide succinique. Ni les propriétés, ni la composition n'en étaient bien déterminées; et, dans leur dictionnaire de chimie, publié en 1810, Klaproth et Wolff le caractérisent ainsi : « Acide entièrement volatil, complétement soluble dans l'alcool; broyé avec la potasse, il ne dégage pas d'ammoniaque; projeté sur des charbons ardents, il développe l'odeur du caramel. »

On voit par là que Klaproth et Wolff opéraient sur un acide, exempt à la vérité de sel ammoniac, mais contenant du sucre, ou tout au moins du tartre.

L'Acide succinique préexiste dans le Succin

Dans ces conditions, peut-on s'étonner que les chimistes se demandent si l'acide succinique préexiste véritablement dans le succin? N'est-ce pas plutôt un produit de la distillation? Dès 1738, Geoffroy avait signalé la présence du sel de succin dans les infusions de succin porphyrisé. Mais cette présence n'était rien moins que démontrée; et d'accord avec l'opinion générale dans son dictionnaire, publié en 1803, Cadet prétend que ce composé se forme par la combustion, comme la plupart des acides végétaux (t. I. p. 88. — sur les succinates). — Toutefois, dans un autre article (t. IV, p. 150. — sur le succin), Cadet se contredit lui-même : « Le succin, dit-il, donne à la distillation un acide *suî generis*, appelé acide succinique. Il y est tout formé, puisque la décoction aqueuse de succin est acide et colorée, ce qui prouve qu'elle dissout une matière huileuse à l'aide de l'acide. »

Il est à peine nécessaire de faire remarquer la faiblesse des arguments invoqués par Cadet, cette réaction acide pouvant être également attribuée à l'acide acétique, ou à tout autre acide.

Klaproth et Wolff adoptent un moyen terme : s'il est vrai que l'acide se forme en grande partie pendant l'opération, on ne peut douter qu'il en existe antérieurement dans le succin. Gehlen en a reconnu la présence dans une décoction, et Vogelsang dans les teintures de succin. Mais la question ne fut définitivement résolue que par les deux expériences suivantes :

1° Berzélius, reprenant le liquide qui reste dans la cornue avec la résine, après la distillation du succin en présence de l'eau, le filtra, et par évaporation recueillit l'acide succinique.

2° Unverdorben put l'extraire en traitant le succin par une dissolution alcoolique de potasse.

Première analyse de l'Acide succinique : Berzélius (1815).

On voit toute l'incertitude de ces hypothèses. Cependant on est à la veille d'un grand progrès scientifique : quelques années plus tard, en 1815, Berzélius, ayant déterminé exactement par la méthode de combustion, la composition élémentaire du succinate neutre de plomb, en déduisit la formule exacte de l'acide succinique anhydre, représentée en poids atomiques par le symbole $C^4 H^4 O^3$, c'est-à-dire en équivalents $C^8 H^4 O^6$. Cette analyse fut confirmée par Liébig et Wœhler.

Mais une dernière difficulté restait à résoudre.

L'Acide succinique est distinct de l'Acide benzoïque.

Cet acide succinique, que Trommsdorff avait confondu avec l'acide pyromucique, n'est-il pas, ainsi que Schèele semble le croire, identique avec l'acide benzoïque?

Chauffés, ces deux acides se comportent d'une manière analogue. Ils fondent, puis se subliment à une température peu élevée en cristaux aciculaires. Leurs solutions produisent dans les sels de fer au maximum des précipités rougeâtres assez semblables.

Lecanu et Serbat (1822) essayèrent de les distinguer, en déterminant leur solubilité dans l'eau et dans l'essence de térébenthine, et l'action exercée sur eux par l'acide azotique. Mais, après une série d'expériences assez peu concluantes, souvent même inexactes, ils en arrivèrent à admettre que peut-être les différences entre les deux acides disparaîtraient, s'il était possible de priver l'acide benzoïque de toute matière étrangère, tout en avouant « Que l'acide benzoïque séparé du benzoate de plomb paraît encore posséder des propriétés semblables à celles qu'il possède obtenu par sublimation ou précipitation. » Ces essais bien imparfaits, de l'aveu même des deux auteurs, furent justement critiqués par Macaire Princep (1829) qui indiqua deux réactions véritablement tranchées, pour différencier les acides :

1° Les sels de cuivre produisent avec le benzoate neutre d'ammoniaque un précipité bleu-pâle cendré et avec le succinate d'ammoniaque un abondant précipité vert caillebotté ;

2° Les sels de Cobalt, traités par le benzoate d'ammoniaque, déposent d'abondants flocons blancs légèrement rosés. Traités par le succinate d'ammoniaque, ils se troublent à peine, et laissent paraître, seulement au bout d'un jour, un précipité rose à peine sensible.

L'Acide succinique est caractérisé : D'Arcet (1834)

Enfin le 6 septembre 1834, on lut à l'Académie des Sciences une étude sur l'acide succinique et sur quelques-

unes de ses combinaisons, œuvre d'un élève de M. Dumas, Félix d'Arcet.

D'Arcet distingue trois acides succiniques :

1° *L'acide ordinaire cristallisé bihydraté* $C^8 H^6 O^8$.

2° *L'acide succinique monohydraté* $C^8 H^5 O^7$.
ou acide sublimé. C'est, suivant lui, l'acide analysé par Liebig et Wœhler;

3° L'acide succinique anhydre $C^8 H^4 O^6$.
c'est l'acide de Berzélius; c'est sans doute aussi le véritable acide sublimé de Liébig et Wœhler, car les expériences ultérieures n'ont pas confirmé l'existence, du moins comme composé stable et défini, de l'acide succinique monohydraté de d'Arcet.

Mais ce qui donne à son étude une importance capitale c'est la précision avec laquelle il rapporte ses analyses, et décrit les propriétés de l'acide succinique. Voilà pourquoi cette date du 6 septembre 1834, où fut lu le mémoire de d'Arcet à l'Académie des Sciences, fait époque dans l'histoire de l'acide succinique. Dès lors, ce corps volatil entrevu si vaguement, en 1560, par George Agricola; puis isolé et caractérisé comme acide par Boyle, Barchusen et Boulduc, distingué des acides minéraux, par Pott et le docteur Roux, classé parmi les acides végétaux par Guyton de Morveau, et par Fourcroy, analysé par Berzélius, Liébig et Wœhler, est parfaitement connu et caractérisé: c'est une espèce chimique qu'on ne peut confondre avec des corps plus ou moins analogues, tels que l'acide oxalique, l'acide pyromucique ou l'acide benzoïque.

Période contemporaine : Production artificielle et Synthèse de l'Acide succinique. — Son Electrolyse. Découverte des Acides succiniques bromés.

Dès lors les découvertes se multiplient. — En 1841, Broméis, en faisant réagir l'acide nitrique sur les corps

gras, découvre la première méthode connue de préparation artificielle de l'acide succinique. En 1844 et 1845 Fehling et Dœpping poursuivent les études de d'Arcet sur l'acide succinique et sur ses sels. En 1850, M. Dessaignes signale sa production dans les fermentations. En 1860, M. Kékulé obtient l'acide succinique monobromé et l'acide bibromé, et établit la relation intime qui existe entre l'acide succinique, l'acide malique et l'acide tartrique, tandis que, presque simultanément, MM. Maxwel Simpson, Perkin et Duppa réalisent la synthèse de l'acide succinique, synthèse que M. Jungfleisch a effectuée de nos jours avec plus de rigueur, en partant des éléments (1873). — En 1868, M. Bourgoin soumet à l'électrolyse l'acide succinique et ses sels; puis, reprenant les essais de M. Kékulé, il étudie l'action spéciale du brome sur l'acide succinique: après avoir isolé nettement trois acides bromés, produits par substitution, il poursuit encore aujourd'hui le cours de ses belles et fécondes expériences.

Pour être complet, il faudrait encore citer les études de MM. Cahours, Gehrardt, Malaguti, Riche, Pasteur et Berthelot, et de beaucoup d'autres savants contemporains. Mais il en sera souvent question dans la suite de cette monographie, et il suffit de les indiquer ici, car ces faits n'appartiennent pas seulement à l'histoire de la science, ils appartiennent à la science même.

CHAPITRE II

ÉTAT NATUREL ET PRÉPARATION DE L'ACIDE SUCCINIQUE

I. – ÉTAT NATUREL

L'Acide succinique existe : 1° dans le Succin

Il est déjà établi que l'acide succinique a été découvert dans le succin ; qu'il ne se forme pas pendant la sublimation de cette résine, mais qu'il y préexiste. Cette présence constante de l'acide succinique dans le succin, comment l'expliquer? Le succin est une résine fossile; c'est une térébenthine des époques jurassiques et crétacées. Mais alors, ou l'acide s'y est formé dans les entrailles de la terre, par une série de réactions obscures, favorisées par l'action du temps, ou bien il existe à l'origine, et on doit le trouver déjà dans les térébenthines de nos conifères contemporains.

2° Dans les Térébenthines

Aussi Linné n'hésita-t-il pas à dire que l'acide succinique est partie intégrante des résines du genre pinus comme du succin même. Cette affirmation de Linné fut bientôt justifiée par les chimistes. En 1801, Marabelli, professeur à l'université de Pavie, dans son *Apparatus medicaminum*, avait signalé une grande analogie entre l'acide succinique et l'acide qu'on trouve dans les térébenthines. Il distilla la térébenthine avec de l'eau et satura par la potasse le produit acide qui restait dans la cornue. Ce liquide fut filtré, concentré, évaporé à siccité,

et le résidu fut distillé en présence de l'acide sulfurique Dans le récipient, il recueillit de l'acide acétique. D'autre part, il neutralisa par la baryte deux onces d'acide de la térébenthine, et n'obtint aucun précipité ; mais puisque suivant l'observation de Bergman, la baryte comme la chaux forme des sels pour ainsi dire insolubles, il conclut que la liqueur ne contenait pas trace d'acide succinique, et ne put ainsi confirmer par l'expérience l'hypothèse émise. Or, le succinate de baryte, peu soluble dans l'eau est soluble dans les acides étendus, notamment dans l'acide acétique dilué. Moretti aurait dû examiner si le sel de baryte, formé dans une liqueur où il avait constaté antérieurement l'acide acétique, serait resté soluble également dans une liqueur exempte d'acide acétique et d'acétate alcalin.

Cette présence simultanée des acides succinique et acétique dans les térébenthines fut admise par Lecanu et Serbat, qui allèrent plus loin et observèrent une similitude beaucoup plus complète entre la térébenthine et le succin soumis à la distillation. Distillant à feu nu la térébenthine des sapins de Fontainebleau pour en extraire l'huile essentielle, vers la fin de l'opération, ils remarquèrent la formation de cristaux blancs, aciculaires, qui bientôt brunirent, sans doute parce qu'ils entraînèrent un peu de matières résineuses. Ces cristaux s'attachèrent d'abord au col et aux parois de la cornue, puis ils disparurent, dissous dans les derniers produits liquides. Dans une seconde expérience, ils purent recueillir ces cristaux et les examiner comparativement avec l'acide succinique. Ils avaient une saveur acide presque caractéristique comme l'acide naturel ; ils étaient très-solubles dans l'alcool et dans l'eau ; ils réagissaient de même sur les sels métalliques. On verra plus loin ce qu'il faut penser de cette grande solubilité de l'acide succinique dans l'eau

alléguée comme argument par Lecanu et Serbat. Henry Moutillard et Parra répétèrent ces essais sur diverses térébenthines et obtinrent des résultats semblables.

De son côté, quelque temps auparavant, Paolo San Giorgio, en distillant de la térébenthine au bain de sable, obtint d'abord un flegme acide, ensuite une huile légère et jaunâtre, et en même temps des aiguilles cristallines très-blanches et très-acides qui se sublimèrent au col de la cornue. A n'en pas douter, c'était de l'acide succinique, et Paolo San Giorgio avait trouvé « l'anneau par lequel la nature passe du *règne fossile*, au *règne végétal.* » —Voilà certes une affirmation téméraire. Pourtant cette identité des deux acides était généralement admise en Italie ; à ce titre, depuis les travaux de Marabelli, Bordone et Moretti, l'acide de la térébenthine avait été préconisé en thérapeutique, et on recommandait le sel volatil de corne de cerf térébenthiné comme succédané du sel de corne de cerf succiné, devenu très-rare et très-coûteux.

Bonastre va plus loin que Paolo San Giorgio, et après avoir constaté qu'il existe un acide végétal dans toutes les résines connues, il se demande si cet acide est propre à chacune en particulier. N'est-il pas plutôt commun à toutes ? N'y a-t-il pas identité entre les acides succinique, benzoïque et autres ?

Cette proposition était hardie, alors que l'existence de l'acide succinique dans les térébenthines n'était rien moins que prouvée, et Robiquet faisait remarquer avec justesse qu'on avait pu confondre l'acide succinique avec l'acide benzoïque, que Lecanu et Serbat en distinguent avec tant de peine. La discussion fut seulement close quelques années après par Unverdorben et Amédée Caillot.

Unverdorben démontra la préexistence de l'acide succinique dans les térébenthines comme dans le succin en l'isolant sans recourir à la distillation. Amédée Caillot,

reprenant la tentative de Marabelli, distilla la térébenthine avec de l'eau et en sépara l'huile essentielle; puis, ayant examiné les caractères de l'eau restée dans la cucurbite, il reconnut qu'elle devait surtout son acidité à l'acide succinique; mais la proportion en est faible relativement au poids de la matière, ainsi que le montrent les résultats de cctte analyse :

Térébenthine de Strasbourg	Huile volatile	33,50
	Résine insoluble (sous-résine)	6,20
	Abiétine	10,85
	Acide abiétique	46,39
	Extrait aqueux contenant l'Acide succinique	0,85 à 1,22
	Perte	2,21
		100,00

Dans l'analyse de la résine de Dammara, Brandes trouva un acide qu'il regarda comme l'acide succinique. D'où vient qu'il est tout formé dans les térébenthines? — Il paraît résulter de l'oxydation de leur huile essentielle; de même que M. Chevallier en a signalé la présence dans une essence de cumin qui avait été longtemps exposée à à l'action de l'air.

3° Dans les lignites

Une autre découverte confirma ce résultat. En 1849, Reich, opérant sur des lignites des côtes de la Baltique, put en extraire de l'acide succinique par distillation sèche, et par lixivation à froid à l'aide de la potasse.

D'ailleurs, cet acide, non-seulement on l'a trouvé dans les bois fossiles, mais encore dans des végétaux herbacés vivants de la classe des synanthérées : l'absinthe et la laitue.

4° Dans l'Absinthe

En effet, Braconnot avait signalé dans les feuilles et les tiges de la grande absinthe ou aluyne, *artemisia ab-*

sinthium (synanthérées tubulifores, tribu des sénécionidées), un acide particulier. Zwenger y vit l'acide succinique.

Pour l'en extraire, il indiqua un procédé qui manque de netteté. Voici en quoi il consiste : précipiter une décoction d'absinthe par un excès de sous-acétate de plomb, en ajoutant à la liqueur un peu d'ammoniaque pour la neutraliser. Recueillir le précipité par filtration, le laver, puis le reprendre par quantité suffisante d'eau ; porter ce mélange à la température de 60° à 70° et le traiter alors par l'acide sulfhydrique. Filtrer de nouveau et précipiter encore par l'eau de Goulard, qui, dans ce second traitement, entraîne presque complétement toutes les matières étrangères. — Concentrer la liqueur filtrée en consistance sirupeuse et la traiter par l'éther, qui en extrait l'acide et laisse dans l'eau un principe amer noir qui s'attache au verre. La dissolution éthérée laisse, après évaporation, des cristaux jaunes qu'on purifie par la sublimation, en présence de l'acide azotique. Le corps ainsi obtenu a les propriétés et la composition de l'acide succinique ordinaire, qui paraît être dans l'absinthe à l'état de bisuccinate potassique.

Ce fait fut constaté par Mein et Luck, qui prétendirent que cet acide était un acide particulier : l'*acide absinthique* combiné à la potasse et mêlé à une matière amère : l'absinthine.

Ne pourrait-on pas plutôt admettre que ces cristaux jaunes, obtenus d'abord par Zwenger, étaient formés de santonine, et qu'ils se sont ensuite convertis en acide succinique sous l'influence de l'acide azotique concentré. Cette conversion de la santonine en acide succinique par l'acide nitrique a été effectuée depuis par M. Heldt. De nouvelles expériences seraient nécessaires pour élucider la question.

5° Dans les Laitues

Il reste donc une grande incertitude sur la découverte de Zwenger et sur ses résultats.

A la même époque (1845), Kœnke, soumettant la laitue à un traitement analogue, y trouvait ce même acide.

Depuis quelque temps, on avait indiqué un acide particulier, l'*acide lactucique* dans la laitue vireuse, *lactuca virosa* (synanthérées liguliflores — tribu des chicoracées). — Walz le prenait pour de l'acide oxalique. Dans son analyse, Kœnke trouva de l'acide succinique, de l'acide malique, un peu d'acide citrique, mais pas d'acide oxalique. Voici son mode opératoire : on hache des tiges fraîches de laitue vireuse, on les fait digérer plusieurs heures dans l'eau chaude; on porte le digesté à l'ébullition pour coaguler l'albumine; on filtre avec expression et on précipite la liqueur par l'eau de Goulard. Le précipité lavé est décomposé dans l'eau par l'acide sulfhydrique. La liqueur filtrée et évaporée se prend en une gelée ferme, d'où l'alcool extrait l'acide et laisse pour résidu un corps gélatineux qui paraît être *l'apiine* de M. Braconnot. Pour le purifier, on étend d'eau la dissolution alcoolique et on sépare l'alcool par distillation. La liqueur qui reste dans l'alambic, encore étendue d'eau, est saturée par le carbonate d'ammoniaque; la majeure partie des matières colorantes se dépose avec le carbonate calcique. On filtre et on obtient par évaporation un sel ammoniacal acide. Mais ce sel est complexe. Il faut le dissoudre dans l'eau, le traiter par l'eau de Goulard, décomposer le précipité formé par l'acide sufhydrique et abandonner la liqueur acide à l'évaporation spontanée. On y trouve formés, au bout de deux semaines, des cristaux acides susceptibles d'être sublimés sans altération, résistant à l'action de l'acide nitrique et du chlore, et offrant tous les caractères

de l'acide succinique. Les eaux mères sirupeuses qui surnagent paraissent renfermer beaucoup d'acide malique et un peu d'acide citrique. 100 livres de laitue vireuse ont fourni à Kœnke 56 grains d'acide succinique cristallisé et 6 drachmes d'acide malique desséché, tandis que la laitue ordinaire lui a donné jusqu'à 122 grains d'acide succinique et 11 drachmes d'acide malique. D'après ces chiffres la laitue vireuse contiendrait environ 1 millième et la laitue ordinaire 1 quatre cent cinquantième d'acide succinique.

L'opinion de Kœnke ne fut pas généralement adoptée. Dans son analyse du Lactucarium, M. Aubergier signale, sans se prononcer, un acide indéterminé; et M. Louis le désigne sous son premier nom d'*acide lactucique.* Comme MM. Aubergier et Louis, MM. Lenoir et Mouchon, attribuant les propriétés thérapeutiques de la laitue uniquement à la *lactucine*, cherchèrent à isoler ce nouvel alcaloïde à l'état de pureté, pour en établir la constitution, et laissèrent indécise la question qui nous occupe. De leurs expériences, il reste démontré que toutes les espèces de laitue : la laitue officinale (lactuca sativa), la laitue gigantesque (lactuca altissima), la laitue sauvage (lactuca silvestris), contiennent cet acide comme la laitue vireuse. Mais est-ce bien l'acide succinique? Ici encore de nouveaux travaux seraient nécessaires pour contrôler la découverte de Kœnke, et il serait intéressant de démontrer dans la laitue la coexistence des acides succinique et malique si voisins par leur constitution chimique.

6° Dans l'Économie.

Quoi qu'il en soit, la présence de l'acide succinique a été signalée, sinon absolument prouvée, dans le *règne végétal*, de même que dans le *règne fossile*, comme disait Francis-

co Marabelli. On l'a trouvé aussi dans l'organisme animal.

En 1850, M. Heintz découvrit des quantités appréciables de succinate de soude dans le liquide des kystes hydratiques du foie. Il fit d'abord évaporer ce liquide pour en séparer les matières organiques. Le résidu contenait des cristaux de sel marin ; il le traita par l'alcool et obtint un sirop épais qui ne renfermait en apparence ni créatine, ni urée, ni acide urique, et qui abandonna d'abord le chlorure de sodium, puis des aiguilles groupées en aigrettes. Ces aiguilles cristallines, il les purifia en les précipitant de leur dissolution dans l'eau par l'alcool concentré, les dissolvant de nouveau et en séparant par l'acide chlorydrique un corps offrant les caractères de l'acide succinique.

MM. Meissner et Shepart le rencontrèrent également dans d'autres liquides de l'économie : dans l'urine, à l'état normal ; dans la sueur et dans la salive, après ingestion d'acide benzoïque ; dans le sang, après ingestion d'acide quinique. Il s'y trouve ordinairement en quantité minime. M. le docteur Hardy constata que la proportion en augmente, quand la nourriture est surtout végétale, particulièrement si les aliments contiennent de l'acide malique ou du malate de chaux. Dans ce cas, on le retrouve non-seulement dans les liquides sécrétés : la salive et la sueur ; mais encore dans le parenchyme de la rate, de la thyroïde et du thymus. Il apparaît également comme produit morbide. D'après M. Wurtz, il y en a, en petite quantité, dans le liquide de l'hydrocèle, et dans les vésicules de l'échinocoque.

Comment expliquer sa présence? Est-il ingéré avec les boissons alcooliques qui en renferment, ou se forme-t-il au sein de l'économie ? Dans ce dernier cas, il faudrait recourir à l'une ou l'autre des hypothèses suivantes :

1° Dans l'échelle de combustion, l'acide succinique est un intermédiaire. Il résulte de l'oxydation des acides gras comme on l'établira plus loin, mais oxydé à son tour, il se décompose totalement en eau et en acide carbonique et rend ses éléments à la nature inorganique. Il se rencontrerait donc dans le corps humain accidentellement, en quelque sorte, par suite d'une combustion incomplète ; ou, si l'on veut, par suite d'une oxydation insuffisante des aliments gras protecteurs.

2° Dans l'autre hypothèse, il résulterait de la fermentation alcoolique des matières féculentes et sucrées, sous l'influence des principes azotés de l'organisme. Les produits principaux de cette fermentation, l'alcool et l'acide carbonique seraient éliminés : l'alcool, par transpiration, l'acide carbonique par expiration. Mais la glycérine existe-t-elle aussi à l'état libre dans l'économie animale? Dans l'une comme dans l'autre de ces théories, il faut admettre qu'elle se forme dans nos organes, puisque la première hypothèse suppose un acide gras libre.

Dans l'état actuel, ces idées sont assurément très-contestables; elles devraient être appuyées par des expériences sérieuses de chimie biologique, mais il paraît assez naturel d'admettre que la formation de l'acide succinique, dans l'économie, résulte de l'ingestion des aliments protecteurs : corps gras ou sucrés. Quel rôle joue-t-il exactement dans le travail de la respiration ? Ce n'est pas à nous qu'il appartient de le définir avec précision. Ce qui est certain, c'est que l'acide succinique existe dans l'organisme animal comme dans l'organisme végétal. Voilà le fait scientifique.

7° Dans les Tourbières de Marienbad.

Il est un fait plus singulier encore. Dans ces dernières

années M. Lehmann (1) découvrit l'acide succinique avec les acides formique et acétique dans l'eau et les tourbières de Marienbad. Est-ce un fait constant, normal, ou purement fortuit et accidentel? Je pencherais volontiers pour la dernière alternative. La présence des acides organiques dans les eaux minérales doit être attribuée à des impuretés, à des matières organiques jetées dans ces eaux. En rencontrant simultanément deux acides gras volatils et un acide gras fixe, il est naturel d'admettre qu'ils y sont produits simultanément, conformément à la loi générale qui sera exposée plus loin, par l'oxydation des acides gras.

II. — PRÉPARATION.

Et maintenant, pour préparer l'acide succinique, où ira-t-on le prendre ? A quelle méthode aura-t-on recours ? Il est évident que pour obtenir l'acide naturel, on ne peut le chercher ni dans les tourbières de Marienbad, ni dans le corps humain ; et, en admettant que l'absinthe et la laitue en contiennent véritablement, elles n'en fournissent pas assez pour la produire économiquement, pratiquement, dans nos laboratoires ou dans l'industrie, au moins par les procédés de Zwenger et de Kœnke. De même on n'a pas encore essayé d'appliquer utilement les essais de Paolo San Giorgio, de Lecanu et Serbat et d'Amédée Caillot, pour la fabrication simultanée de l'essence de térébenthine et de l'acide succinique.

I. Procédé de Bourdelin adopté par le Codex : Distillation du succin.

Comme dans l'origine, c'est encore aujourd'hui la distillation du succin qui est usitée dans les laboratoires, comme dans les arts.

(1) *Journal prakt. chem. t.* LXV, p. 182.

En pharmacie, le Codex de 1866 en formule ainsi le manuel opératoire.

I. — ACIDE SUCCINIQUE IMPUR.

« Introduisez le succin dans une cornue de grès ou de verre lutée, à laquelle seront adaptés une allonge et un récipient de verre.

Chauffez modérément : le succin fondra, se boursouflera et dégagera des vapeurs abondantes, épaisses. En même temps, il se condensera dans l'allonge et le récipient, sous forme de cristaux, une certaine quantité d'acide succinique imprégné d'eau et d'une matière huileuse.

« Enlevez avec une plume cet acide succinique avant qu'il soit délayé et entraîné par une trop grande quantité d'huile ; continuez ainsi, en ménageant le feu, tant qu'il se produira des cristaux d'acide succinique.

« Changez le récipient, lorsqu'il ne s'en produira plus, et poussez le feu plus vivement. La masse cessera de se boursoufler, la distillation marchera rapidement, et vous recueillerez une huile volatile particulière. Continuez ainsi jusqu'à ce qu'il ne se produise plus rien.

« Le premier produit obtenu est de l'acide succinique impur : en cet état, on l'appelait autrefois sel volatil de succin.

II. — ESPRIT VOLATIL DE SUCCIN.

« Si l'on prend le produit liquide de la distillation précédente, qui est composé de deux couches : l'une huileuse, supérieure, l'autre aqueuse; et qu'on les sépare par décantation, on a dans le liquide aqueux l'esprit volatil de succin, qui est une dissolution étendue d'acide succinique, d'acide acétique et d'huile pyrogénée. »

III. — HUILE VOLATILE DE SUCCIN.

C'est le produit liquide huileux qui surnage l'esprit

volatil de succin. Ce n'est pas, à proprement parler, une huile volatile analogue aux huiles volatiles des plantes, mais un mélange de divers produits pyrogénés peu connus.

« On doit la rectifier et la conserver de la même manière que l'huile volatile de corne de cerf. »

En somme, on observe trois phases distinctes caractérisées par l'aspect du succin et par la nature des produits, en soumettant le succin à une élévation graduée de température.

1° Il convient d'abord de chauffer doucement, le succin se ramollit, fond et se tuméfie, en répandant d'épaisses vapeurs. Sous l'influcnce de cette chaleur modérée, il se sublime dans le col de la cornue et dans l'allonge des cristaux d'acide succinique; dans le récipient, il passe de l'eau, de l'huile et des gaz combustibles (carbures d'hydrogène). La matière tuméfiée s'affaisse, à mesure que l'acide se dégage, et quand tout boursouflement a cessé, quand il ne se forme plus d'acide, si on laisse refroidir la cornue, le résidu offre une cassure vitreuse, et son aspect résinoïde lui a valu le nom de *colophane de succin*.

2° On chauffe brusquement : la matière vitreuse fond et bout vivement, mais sans tuméfaction, en produisant, comme dit Gehrardt, une huile brune, épaisse, en si grande quantité qu'elle coule en filets.

3° Lorsque la matière paraît presque entièrement carbonisée et qu'il ne se forme plus d'huile, si l'on augmente le feu pour atteindre le point de fusion du verre, il se sublime une substance jaune ayant la consistance de la cire.

Tels sont les principaux phénomènes de la distillation du succin. Ces phénomènes ont été la première fois exactement décrits par Bourdelin dans son célèbre mémoire de 1742.

Mais leur description, et l'ordre même dans lequel ils se manifestent ont donné lieu à de longues discussions au siècle dernier. Ces discussions offriraient aujourd'hui peu d'intérêt. Il suffit de signaler qu'au temps de Bourdelin, ni la pharmacopée de Charas, ni la pharmacopée de Paris, ni Lémery, ni Rothe, ni Boërhaave, ni Frédéric Hoffmann n'avaient exactement distingué les époques et les produits de l'opération. Suivant eux l'acide succinique se sublimait, non au début, mais vers la fin, en même temps que l'huile volatile pyrogénée. Ces erreurs tiennent sans doute à la marche irrégulière de leurs expériences plutôt encore qu'à des observations superficielles. Il est de la plus grande importance de chauffer la cornue lentement, et graduellement, suivant l'ordre même des phénomènes. Cependant il faut atteindre un degré convenable. Si l'on ne chauffe pas assez, le succin se ramollit et fond, mais la distillation de l'huile est à peine sensible; et c'est après quelques heures seulement qu'on voit paraître quelques aiguilles d'acide succinique.

Produits secondaires de la Distillation

Quels sont les produits secondaires de la sublimation du succin ?

Ces produits sont encore mal définis, mais paraissent pour la plupart constitués par l'union des mêmes éléments dans des états différents de condensation moléculaire. Au point de vue physique, ils sont gazeux, liquides et solides.

1° *Gaz combustibles.* — Carbures d'hydrogène à équivalent peu élevé tels que le formène, l'éthylène, l'acétylène.

2° *Esprit volatil de succin,* défini par le Codex. Il contient l'acide succinique entraîné par les liquides, de l'acide acétique et en même temps de l'huile volatile.

3° Cette *huile volatile*, mélange de divers composés pyrogénés, désignée par Berzélius sous le nom de *Pyrélaïne*. Il faudrait la soumettre à des distillations fractionnées, pour en déterminer la nature.

Suivant Dœpping, elle est formée de plusieurs carbures d'hydrogène dont le point d'ébullition s'élève progresside 140° à 190°, et dont la séparation est très-difficile, sinon impossible. Ils sont isomères entre eux et répondent, comme la térébenthine à la formule $(C^{10} H^8)^n$.

4° Un corps solide résinoïde (*succistérène*), que Berzélius nomme *Pyrétine*. Il se sublime au rouge obscur, en une matière cireuse, qui, purifiée par des lavages successifs dans l'eau distillée bouillante et dans l'éther, forme des paillettes jaunes, brillantes qui se réunissent en plaques micacées. Cette substance inodore est insoluble dans l'eau, très-soluble dans l'alcool, l'éther, les huiles grasses et essentielles. Elle fond vers 85°, se sublime à 300°, et brûle avec une flamme vive. Cette matière fut étudiée d'abord par Robiquet et Colin (1817), par Laurent, par Pelletier et Walter (1843) et enfin par Bley et Diesel (1849), qui l'ont obtenue par des procédés différents. Ces chimistes en ont déterminé la composition. C'est un carbure d'hydrogène contenant de 93 à 95 0/0 de carbone ; ou plutôt, comme la paraffine c'est un mélange de carbures solides plus ou moins condensés, car on ne lui a pas reconnu un point de fusion, et un point de volatilisation constants. Il semble constitué surtout par un mélange de divers carbures polymères de l'acétylène tels que la naphtaline, $C^{20} H^8$, et le chrysène $C^{36} H^{12}$.

Cette substance est inattaquable par les acides minéraux et par les alcalis, à la température ordinaire. Mais Filipuzzi, en soumettant la paraffine à l'action prolongée de l'acide nitrique chaud et concentré, a pu l'oxyder et

former notamment les acides butyrique et succinique, comme s'il avait agi sur les carbures d'hydrogène dérivés des corps gras. Cette expérience conduirait sans doute au même résultat si on la répétait sur les carbures condensés solides, résidus de la distillation sèche du succin.

Ainsi carbures gazeux, liquides et solides, tels sont, avec l'eau et l'acide acétique, les produits secondaires de la distillation du succin; et la découverte de Filippuzzi nous ramène aux idées de Klaproth et de Wolff, mais en les modifiant sensiblement. Il faut admettre que le succin sans doute contient de l'acide succinique tout formé, mais qu'il contient aussi des éléments qui peuvent en produire encore dans la distillation sèche, sous l'influence d'un oxydant énergique, tel que l'acide nitrique. Cette action de l'acide nitrique sur le succin varie d'ailleurs suivant qu'elle est plus ou moins prolongée. Il se produit d'abord une résine jaune à odeur musquée, c'est le *musc artificiel* que Berzélius obtint pour la première fois, en attaquant une partie de pyrélaïne par trois parties d'acide azotique fumant. C'est une matière brune, molle, visqueuse, acide, un peu soluble dans l'eau mais plus soluble dans l'alcool. En insistant sur cette action de l'acide nitrique, Dœpping obtint une grande quantité d'acide succinique, et, en même temps, un camphre isomère du camphre du Japon, résultant évidemment de l'oxydation du camphol, dont la présence dans le succin a été démontrée depuis lors par MM. Berthelot et Buignet, ainsi que nous l'avons rapporté dans l'analyse du succin. C'est sur cette expérience qu'est fondée la méthode nouvelle qu'il indiqua pour préparer l'acide succinique.

Procédé Dœpping : par l'acide nitrique.

On introduit dans une cornue de petits grains d'ambre jaune avec de l'eau-forte ordinaire, et on distille. L'ambre

se convertit en une masse bulleuse qui surnage, puis se dissout en totalité. Quand la matière a pris une consistance sirupeuse, on ajoute encore de l'eau-forte, et on continue à chauffer, jusqu'à ce que la masse se soit épaissie de nouveau. On répète successivement le même traitement à plusieurs reprises pour détruire toutes les matières résineuses. On obtient finalement un sirop dense qu'on abandonne à lui-même; et qui, au bout de quelques semaines, est rempli de cristaux d'acide succinique. On recueille ces cristaux sur un entonnoir, on les laisse égoutter, puis on les dissout dans l'acide azotique concentré, et on fait bouillir la dissolution pour brûler les dernières traces de matières étrangères. Enfin, on sublime l'acide et on le purifie en le dissolvant dans l'eau bouillante. Cette dissolution refroidie laisse déposer de belles aiguilles. Mais ce procédé est long, peu pratique de l'aveu même de Dœpping.

Autres procédés.

On eut également recours à d'autres acides minéraux. Bley et Diesel recommandèrent l'acide sulfurique après Barth et Buchner, puis imaginèrent, de se servir d'acide chlorhydrique. Par l'acide nitrique Dœpping avait obtenu un rendement de 8.33 0/0, tandis que, par la distillation pure et simple, Guyton de Morveau n'avait recueilli que 2, 34 0/0, et Pott 3, 33 0/0. La proportion qu'on obtient varie d'ailleurs suivant la nature du succin sur lequel on opère :

Selon Drapiez, le succin de Trahenières produit 4, 65 0/0, et, par le procédé du Codex, Recluz a tiré 5 0/0 d'acide d'un succin brunâtre commun, et 10 0/0 d'une variété opaque et blanche. En somme c'est par l'acide nitrique, qui du reste peut fournir l'acide pur, qu'on a pu

en tirer la plus grande proportion, dans la préparation de l'acide naturel.

Après les acides minéraux, on eut recours aux alcalis. Berzélius proposa la digestion du succin finement pulvérisé dans une dissolution de carbonate de potasse. Le sel alcalin n'entraîne qu'une quantité minime de substance résineuse, et le succin perd la majeure partie de son acide qui se combine à la base. La potasse caustique, en solution alcoolique, agit de même. On sait que c'est par ce traitement que MM. Berthelot et Buignet purent isoler le Camphol.

On recourut aussi aux dissolvants chimiquement inactifs : l'eau, l'alcool et l'éther. Quelle que soit la valeur de l'expérience de Geoffroy, en 1738, l'eau n'enlève au succin qu'une quantité d'acide insignifiante. Mais l'alcool absolu et l'éther dissolvent 10 à 12 0/0 de succin, lorsqu'on agit sur une poudre extrêmement fine. Suivant Berzélius, cette dissolution alcoolique ou éthérée renferme une huile volatile d'odeur poivrée, deux résines et de l'acide succinique. Le résidu insoluble, qui constitue le *bitume de succin* de Berzélius, redevient soluble dans l'éther, l'essence de térébenthine et les huiles grasses, après avoir subi la fusion, et peut être ainsi utilisé dans l'industrie. Ce bitume de succin ne peut plus fournir d'acide, au moins par la sublimation. Pour isoler l'acide succinique dissout dans l'alcool, Berzélius traita par l'eau la teinture alcoolique, et chassa l'alcool par distillation. Il lui resta une liqueur laiteuse qui surnageait, une résine jaune pâle, et qui, décantée, puis évaporée à siccité laissa une substance pulvérulente, peu cohérente. Cette substance cèda à l'eau de l'acide succinique. Après concentration de cette solution aqueuse, il reste une masse amère, acide, jaune, d'où l'ammoniaque extrait tout l'acide. On filtre, et par évaporation, on obtient des cristaux purs de bisuccinate d'ammoniaque.

En résumé, dans les pharmacies, on prépare toujours l'acide succinique suivant le procédé du Codex.

2° Préparation de l'acide succinique dans l'Industrie.

Dans les arts, on l'obtient comme produit accessoire de la fabrication des vernis. Dès 1804, Planche avait fait observer qu'on pourrait tirer parti de l'acide succinique qui se forme quand on fait fondre le succin, pour le rendre soluble dans l'essence de térébenthine et dans les huiles grasses. Cette opération s'exécutait ordinairement au contact de l'air à feu nu, dans des vaisseaux de terre vernissée à large orifice, et l'acide devenu libre restait en partie adhèrent aux parois supérieures du matras; mais une portion notable se perdait dans l'atmosphère. D'autre part, l'acide qui se sublimait en aiguilles déliées et blanches, quand on opérait dans des vases neufs, se colorait sensiblement dans des opérations subséquentes. Planche proposa de substituer aux vases de terre, difficiles à nettoyer, des vaisseaux en cuivre, et d'y recueillir l'acide, à mesure qu'il se dégage, à l'aide d'une cuiller de fer blanc demi-circulaire, peu concave, adaptée à un long manche qui permît de l'appliquer exactement aux parois et d'en détacher le sel, sans être incommodé par les vapeurs nauséeuses.

D'après les idées de Planche, Balthasar imagina un nouvel appareil. Après avoir lavé le succin dans une bonne lessive, puis dans l'eau de rivière pour enlever tous les corps légers qui y sont attachés, on le sèche parfaitement et on l'introduit dans un alambic spécial, disposé de manière à laisser écouler la résine fluidifiée et à retenir l'acide volatilisé, l'eau chargée d'acide et l'huile volatile. Quand la matière est refroidie, on sépare l'huile volatile de l'eau acide par décantation, on fait cristalliser l'acide et on le purifie.

A la même époque, Weisched avait imaginé un appareil semblable. Il distillait le succin au bain de sable dans un vaisseau de cuivre cylindrique, dont le fond troué reposait sur un entonnoir en cuivre qui lui était soudé, et qui passait entre les barres de la grille du fourneau. Mais il y adaptait un chapiteau de verre, qui permettait de suivre le cours de l'opération. L'acide se sublimait dans le chapiteau. La résine, et une partie de l'huile s'écoulaient dans un matras placé sous le foyer, au moyen de l'entonnoir. Cette disposition est très-ingénieuse, car le meilleur moment pour arrêter l'opération, est précisément celui où cesse le développement de l'acide ; c'est alors que le succin est devenu entièrement soluble dans l'essence de térébenthine et dans les huiles. On n'a plus qu'à mêler à la masse fluidifiée l'huile siccative et l'essence, et le vernis est fait.

Planche a tort de dire qu'on ne doit pas conclure que le bon vernis doit être exempt d'acide succinique. La sublimation de l'acide doit être terminée, et l'on obtient de moins bons résultats, quand il s'en produit encore après l'addition des huiles.

Il serait avantageux d'adopter la modification indiquée par Gaultier de Claubry (1833). On se servirait d'un grand creuset en fer ou en fonte recouvert d'un autre creuset qui s'y adapte exactement et qui soit muni d'une petite ouverture à sa partie supérieure, pour laisser dégager les gaz. On chaufferait seulement le fond du creuset inférieur, et on refroidirait le creuset supérieur par un courant continu d'eau froide.

Dans l'industrie, on ne peut recourir aux procédés indiqués par Dœpping, Bley et Diesel, qui ont le grave inconvénient de détruire la matière résineuse. Ces procédés ne sont applicables qu'en pharmacie. On a donc encore recours aujourd'hui généralement à la distillation

pure et simple du succin, en employant des cornues de fer de grande capacité.

C'est surtout en Allemagne, sur les côtes de la Baltique et principalement à Dantzig, qu'on fabrique l'acide succinique en grand, à proximité des gisements d'où l'on tire la plus grande quantité de succin. Mais on peut espérer que notre industrie nationale pour la production économique de cet acide, comme pour la préparation des alcaloïdes, soutiendra la lutte avec l'étranger, en appliquant en grand, par exemple, les méthodes artificielles indiquées par MM. Dessaignes et Piria.

3° Préparation de l'Acide succinique pur.

La distillation du succin fournit l'acide succinique médicinal, l'acide du Codex; et c'est en cet état qu'il est employé en thérapeutique. Mais cet acide *pyrogéné*, comme on le désigne aujourd'hui encore bien improprement, est très-impur. Il retient des matières empyreumatiques et résineuses. Pour préparer l'acide chimiquement pur, il faut soumettre l'acide brut à un nouveau traitement.

Bien des procédés ont été proposés. Après Bergman, qui le mêlait à de l'argile pure et le sublimait ensuite, après Bourdelin qui le faisait détonner avec le nitre, on proposa des méthodes véritablement scientifiques, et qu'on peut encore employer aujourd'hui.

Klaproth et Wolff, observant que l'acide succinique est peu soluble dans l'alcool, qui dissout bien les résines, faisaient macérer l'acide réduit en poudre dans l'alcool à à froid; puis après un contact suffisamment prolongé, décantaient l'alcool et le dissolvaient dans l'eau chaude, pour le faire cristalliser de nouveau.

Méthode des cristallisations réitérées, — par voie sèche (Guyton), — par voie humide (Lowitz).

D'autres chimistes suivaient la méthode de cristallisations réitérées :

Guyton par voie sèche; Lowitz par voie humide.

Modifiant heureusement le procédé Bergman, Guyton mêlait l'acide à du sable fin bien pur, et le sublimait à feu doux. Il obtenait ainsi un acide bien blanc, mais, reconnaissant lui-même qu'il n'était pas encore absolument pur, il imagina un second procédé qui sera décrit plus loin.

Depuis longtemps on savait que ce corps est beaucoup plus soluble à chaud qu'à froid, et ordinairement pour l'obtenir plus blanc et mieux cristallisé, on le dissolvait à chaud dans le liquide aqueux qui en renferme toujours (esprit volatil de succin), on retenait sur un filtre mouillé les liquides empyreumatiques, et on le purifiait par des dissolutions réitérées dans l'eau bouillante, qui l'abandonnait par refroidissement. Mais on n'avait pu encore l'obtenir incolore avant Lowitz. Ce savant fit dissoudre dans l'eau bouillante l'acide huileux, y délaya la moitié de son poids de charbon pulvérisé, porta ce mélange à l'ébullition et le filtra ensuite sur un lit de charbon. Mais la méthode nouvelle préconisée par le célèbre chimiste russe qui, le premier, eut le mérite d'appliquer le pouvoir absorbant du charbon à la décoloration et à la désinfection, rencontra de nombreux contradicteurs. Fourcroy, Klaproth et Wolff reconnurent que l'acide, ainsi purifié était, il est vrai, incolore; mais soutinrent qu'il avait subi quelques changements, puisque soumis à la volatilisation, il laissait un résidu charbonneux. Berzélius n'eut pas de peine à réfuter leur erreur : il démontra que l'acide n'était nullement altéré par le charbon et

que Fourcroy, Klaproth et Wolff auraient dû simplement conclure que la purification n'était pas complète. Il recommanda l'emploi du charbon animal, et, de préférence, celui qu'on obtient dans la préparation du bleu de Prusse. Après filtration, la liqueur est incolore, mais, soumise à l'évaporation, elle jaunit, puis brunit peu à peu parce qu'elle contient encore de l'huile qui s'oxyde à l'air. Combinant les deux procédés par voie humide et par voie sèche, Berzélius recommande de reprendre les cristaux ainsi obtenus et de les sublimer dans un matras de verre, à la plus douce température possible. « Pour cela, dit-il, on se contente de poser les charbons sous le matras, l'un après l'autre, comme dans la sublimation de l'acide benzoïque. L'acide qui résulte de l'opération est brillant, blanc comme la neige. »

Toutefois ce procédé, qui donne un beau produit, est inférieur à celui de Richter et à celui de Guyton de Morveau qui seuls fournissent un acide chimiquement pur.

Procédé Richter : décomposition du succinate de plomb.

Richter sature l'acide impur par la potasse ou la soude, libres ou carbonatées sans en mettre un excès, porte à l'ébullition la solution de succinate alcalin, mêlée de charbon. Il la filtre et y verse de l'acétate de plomb, ou de l'azotate de plomb neutre, jusqu'à cessation de précipité. Il se produit du succinate de plomb qu'on lave avec soin par décantation dans le vase même où on l'a précipité avec de l'eau froide. Puis on le sèche à l'étuve. On le délaie ensuite peu à peu avec de l'acide sulfurique préalablement étendu d'eau et froid, ou bien on le délaie dans quantité suffisante d'eau distillée, et on y fait passer, jusqu'à refus un courant d'acide sulfhydrique. Dans l'un et l'autre cas, le plomb est précipité à l'état de sulfate de

plomb ou de sulfure de plomb. On sépare ce dépôt par filtration, et on concentre la liqueur qui abandonne par refroidissement l'acide succinique en aiguilles cristallines. Il faut éviter d'employer un excès d'acide sulfurique. D'après Berzélius, pour décomposer 10 parties de succinate de plomb, il faut 3 parties d'acide sulfurique à 1,85, qu'on a délayé dans 20 ou 30 fois son poids d'eau distillée.

Ce traitement n'a d'autre inconvénient que la perte d'une certaine quantité de produit, le succinate de plomb n'étant pas entièrement insoluble dans l'eau.

Second procédé de Guyton de Morveau : par l'acide nitrique.

Le procédé de Guyton de Morveau est moins long, et l'acidc azotique détruit l'huile, sans attaquer l'acide. Ce principe fut d'abord nettement démontré par Guyton, et plus tard confirmé par les expériences de Lecanu et Serbat. Ils établirent que par l'influence de cet oxydant énergique, même concentré et bouillant, l'acide succinique ne donne ni acide carbonique, ni acide oxalique. Voici le mode opératoire : on dissout l'acide succinique dans quantité suffisante d'acide nitrique, et on porte cette solution à une légère ébullition, en évitant les projections. Le mieux est d'opérer dans une cornue. Au commencement de l'ébullition, il se produit quelques vapeurs rutilantes dues à la réduction de l'acide nitrique par les carbures d'hydrogène qu'il attaque ; puis l'acide nitrique distille. Quand il ne reste plus que peu d'acide nitrique, on arrête le feu, pour éviter que l'acide succinique atteigne son point de volatilisation. Par refroidissement, on obtient de belles aiguilles. Pour les purifier de l'acide nitrique qu'elles peuvent retenir, on les lave avec un peu d'eau froide; puis on les redissout dans l'eau bouillante, et on laisse refroidir spontanément la liqueur chaude, qui dépose de beaux cristaux très-purs.

Cette cristallisation dans l'eau bouillante a pour but de retenir les produits de décomposition de l'huile attaquée par l'acide azotique, qui suivant Berzélius, altèrent encore l'acide succinique après cette opération.

Autres méthodes.

D'autres méthodes ont été indiquées. On a proposé l'emploi du chlore qui détruit bien les matières organiques, et n'agit pas sur l'acide succinique. Mais les seules méthodes, usitées aujourd'hui sont les méthodes de Richter et de Guyton, combinées avec celle de Lowitz. Du reste, elles ne sont pas usitées en pharmacie, parce que jusqu'ici l'acide impur est exclusivement l'acide médicinal. Quant à l'acide des chimistes, on le prépare souvent par des méthodes artificielles qui vont être exposées dans le chapitre suivant:

CHAPITRE III

PRODUCTION ARTIFICIELLE DE L'ACIDE SUCCINIQUE

Produire artificiellement l'acide succinique, voilà le problème que l'on entreprit de résoudre dès le commencement de notre siècle. Trommsdorff avait échoué dans une première tentative (1808). Dix ans après, un nouvel essai fut fait dans ce sens par John.

Expérience de John (1819).

John (1) prit des carouges, fruits du caroubier (*siliqua dulcis* ou *ceratonia siliqua*. — Légumineuses — cassiées), et les soumit à un traitement propre à déterminer la *fermentation acéteuse*. A cet effet, il composa la mixture suivante :

Carouges ...... Miel...........	ââ	500 gr.	(2)
Pain..............................		650 gr.	
Vinaigre....... Eau-de-Vie......	ââ	1 k,000	
Eau..............................		15 k,000	

Il abandonna ce mélange à lui-même pendant quelques jours et obtint un *vinaigre* qu'il satura de chaux, puis évapora à siccité. Il eut pour résidu environ 720 gr. d'un sel calcique, qu'il tritura avec 30 gr. de suroxyde de manganèse. Enfin il introduisit le sel calcique mélangé avec le suroxyde de manganèse dans une cornue, y versa

(1) *Journal de pharmacie et de chimie* 1819. T. v, p. 560.

(2) Résultats en nombres ronds de la conversion en grammes des mesures indiquées par John, en prenant pour point de départ la livre *Troy*, ou livre anglaise médicinale.

500 gr. d'acide sulfurique étendu avec 400 gr. d'eau et distilla. Quand il eut recueilli ainsi tout l'acide acétique, il changea le récipient et éleva la température. Il vit bientôt se sublimer dans le col de la cornue une matière cristalline qui, après rectification, lui donna des aiguilles blanches, flexibles d'acide succinique pesant environ 7 gr. 80, c'est-à-dire un peu plus du dixième du sel calcique.

Ayant ensuite analysé la silique douce, il n'y trouva pas d'acide succinique. Cet acide s'était donc formé de toutes pièces. Mais comment ? Quel intérêt scientifique peuvent offrir ces réactions complexes? La pulpe des carouges contient un sucre cristallisable qui, suivant M. Berthelot, doit être identique au saccharose et qui, ainsi que le miel, a pu fournir du vinaigre. Mais l'acétification du sucre n'est pas directe, elle est toujours précédée de sa transformation en alcool. Est-ce de cette transformation que provient l'acide succinique trouvé comme résultat final ? Ne provient-il pas plutôt de la fermentation de l'asparagine qui existe dans les semences du caroubier, comme dans toutes les semences de légumineuses? Cette seconde explication serait plus admissible. On peut en donner une troisième plus plausible encore. Comme la pulpe de tamarins, la pulpe de carouges contient de l'acide butyrique : Redtenbacher l'a démontré. Ainsi ce sel calcique de John était un mélange de butyrate et d'acétate de chaux ; et l'oxygène naissant fourni par le bioxyde de manganèse a converti l'acide butyrique en acide succinique. Telle est l'explication très-simple qu'on peut aujourd'hui donner de l'expérience très-compliquée de John.

Cette expérience ne fut ni contrôlée, ni discutée : elle tomba dans l'oubli, et ce ne fut que trente ans plus tard, après que Broméis, Ronalds et Radcliff eurent isolé l'acide succinique par l'action de l'acide nitrique sur les acides

gras à équivalents élevés, que M. Dessaignes l'isola à son tour en oxydant directement l'acide butyrique, acide gras volatil contenant le même nombre d'équivalents de carbone.

Production de l'acide succinique par l'action de l'acide nitrique sur les corps gras.

L'acide nitrique réagit très-vivement sur les corps gras. Traité par cet acide dans un appareil distillatoire, au début, l'acide stéarique $C^{36} H^{36} O^4$ est converti en acide margarique $C^{34} H^{34} O^4$; puis l'acide margarique lui-même est converti en acides à équivalents moins élevés, acides volatils qui vont se condenser dans le récipient. Ces acides sont tous homologues : ils constituent la série grasse représentée par la formule générale $C^{2n} H^{2n} O^4$. Ce fait était établi lorsque Laurent se demanda quel serait le résultat d'une attaque plus prolongée. Dissolvant l'acide stéarique dans l'acide azotique, il soumit cette dissolution à la distillation. Les acides gras volatils se dégagèrent. Laurent réitéra ce traitement, et s'arrêta seulement quand tout dégagement eut cessé. Il examina alors la matière restée dans la cornue. Il la trouva formée de composés nouveaux également acides, mais fixes, et ne répondant plus à la même formule que les acides volatils homologues déjà connus : ces composés, il les étudia et détermina ainsi les acides adipique, pimélique, subérique, et un certain acide azélaïque qu'il regarda comme impur et qu'il ne put séparer de l'acide subérique au moyen de l'éther. Broméis reprit cette étude. Il fit bouillir pendant plusieurs jours l'acide stéarique dans un grand excès d'acide azotique. Il eut ainsi une dissolution acide très-limpide, qui, suffisamment concentrée, puis abandonnée à elle-même pendant 24 heures, laissa déposer une masse encore fluide, qu'il purifia par des lavages répétés dans l'eau

froide et par plusieurs cristallisations dans l'eau chaude: c'était l'acide subérique. Il concentra ensuite les eaux de lavage, puis les eaux-mères ; et, contre toute attente, il vit la liqueur refroidie déposer des cristaux d'acide succinique. Pour les purifier de l'acide subérique qu'ils avaient pu entraîner, il les lava avec 3 parties d'alcool froid ou 4 parties d'éther bouillant, qui, laissant l'acide subérique, n'entraînèrent que des traces d'acide succinique. Pour achever de les isoler, il les sublima, et détruisit ainsi le peu d'acide subérique qui restait. L'acide sublimé, redissout dans l'eau chaude, cristallisa par refroidissement en tables brillantes, forme normale de l'acide succinique. Il obtint le même résultat avec les acides oléique et margarique. Cette expérience fut répétée l'année suivante par Ronalds sur la cire blanche, mélange de céroleine, d'acide cérotique et de myricine, et par Radcliff sur la cétine. Ils obtinrent le même résultat.

Enfin M. Arppe, en attaquant l'huile de ricin et l'huile *grasse* d'amandes amères par l'acide nitrique, isola en même temps, parmi les produits solides, les acides oxalique, succiniqne et subérique.

Aussi MM. Regnault, Pelouze et Fremy n'hésitent pas à indiquer cette methode comme susceptible d'une application pratique, et voici leur mode opératoire : Attaquer 1 p. d'acide oléique ou d'acide stéarique par 2 p. d'acide nitrique de force moyenne, chauffer jusqu'à l'ébullition, et maintenir une température constante. La décomposition est lente : il se dégage beaucoup de vapeurs rutilantes. Quand ce dégagement a cessé, une portion de l'acide gras a disparu et s'est dissoute dans la liqueur aqueuse; le reste surnage en couche huileuse. On décante cette huile, on l'attaque de nouveau par l'acide azotique, et on réitère ces traitements, jusqu'à ce qu'elle ait complètement disparu. Les acides fixes : l'acide subérique et

l'acide succinique sont en dissolution dans ces liqueurs. Mais l'acide subérique est moins soluble, et se dépose le premier par concentration. Pour séparer complètement l'acide succinique, après avoir lavé l'acide subérique, concentré les eaux de lavages et les eaux-mères, et recueilli par refroidissement de petits grains ronds d'acide impur, on les purifie suivant le procédé Broméis par sublimation et cristallisation.

Ainsi les acides gras à équivalents élevés, sous l'influence prolongée de l'acide nitrique, produisent de l'acide succinique, et cette réaction se prête à une application pratique dans les laboratoires, et dans l'industrie.

Par oxydation de l'Acide butyrique.

Ce fait a également une grande importance théorique, que M. Dessaignes fit clairement ressortir en soumettant l'acide butyrique au même traitement. L'acide butyrique étant plus volatil que les acides cérotique, stéarique et margarique, l'expérience était très-délicate. M. Dessaignes fit usage d'un appareil distillatoire disposé avec soin, où toutes les pièces qui devaient s'ajuster entre elles, rodées ensemble à l'émeri, permettaient une fermeture hermétique. Après avoir introduit dans la cornue 30 gr. d'acide butyrique avec un volume double d'acide azotique à 1,40, il en maintint le col assez élevé, pour y faire retomber constamment les vapeurs d'acide butyrique après leur condensation ; puis il y adapta un long tube servant d'allonge et communiquant au récipient. Il chauffa. Une réaction tumultueuse se manifesta avec production abondante de vapeurs nitreuses. Il l'entretint par de nouvelles affusions d'acide azotique fréquemment répétées; toutefois l'action était très-lente. Au bout de dix jours, elle n'était pas en-

core terminée. Sans en attendre la fin, M. Dessaignes distilla avec précaution la liqueur ainsi produite, puis maintint longtemps au bain-marie le résidu cristallin qui restait dans la cornue pour le séparer d'une matière très-hygroscopique, et le sécha ensuite entre des feuilles de papier non collé. Ce corps offrait tous les caractères physiques et chimiques de l'acide succinique.

Les expériences de Laurent et de Broméis avaient établi que les acides gras très-condensés, sous l'influence de l'acide nitrique, se décomposent en formant simultanément deux sortes d'acides : les uns volatils, les autres fixes, tous représentés par des équivalents moins élevés que les acides gras primitifs.

Ces acides fixes et et volatils peuvent être groupés en deux classes, désignées chacune par une formule générale rappelant que, pour une proportion constante d'oxygène, ils contiennent toujours, sous le même volume gazeux, le même carbure d'hydrogène plus ou moins condensé. Leurs propriétés physiques varient avec régularité comme leur degré de condensation ; en un mot, ils constituent deux séries homologues

La découverte de M. Dessaignes démontrait en outre, conformément au principe posé par Gehrardt, que ces deux séries sont absolument parallèles : à chaque acide de la série volatile proprement dite, ou série acétique $C^{2n} H^{2n} O^4$ correspond un acide de la série fixe ou oxalique $C^{2n} H^{2n} O^8$ contenant, sous le même volume gazeux, le même poids de carbone, et l'on peut concevoir que chaque terme de la série oxalique résulte de l'oxydation du terme correspondant de la série acétique, l'acide succinique $C^8 H^6 O^8$ dérivant par oxydation de l'acide butyrique $C^8 H^8 O^4$, comme l'acide oxalique $C^4 H^2 O^8$ dérive de l'acide acétique $C^4 H^4 O^4$.

Par la fermentation du malate de chaux.

Telle est la véritable portée de cette expérience de M. Dessaignes. A la même époque le même savant démontrait que cet acide peut s'obtenir, non-seulement par oxydation, mais encore par réduction, dans une fermentation particulière. Il expérimenta successivement l'action de la caséine comme ferment sur le malate neutre et le malate acide de chaux, le malate de potasse, les aspartates de potasse et de chaux, la fumarate, le maléate et l'aconitate de chaux, et les convertit facilement en succinates. Il en est de même pour l'asparagine, ainsi que M. Piria l'a démontré. L'asparagine existe toute formée daus les pousses d'asperges, la réglisse, la guimauve, la grande consoude, la pomme de terre, mais ne préexiste pas dans les semences des légumineuses : elle s'y développe par la germination. Avant ou après la germination, ces graines, soumises à l'influence du même ferment, produisent d'abord de l'acide aspartique, puis de l'acide succinique à l'état de sels ammoniacaux qu'on trouve simultanément dans les liqueurs, si on les examine avant la fin de la fermentation. L'intervention de la caséine n'est même pas nécessaire. Toute autre matière albuminoïde, comme l'albumine végétale ou la levûre de bière, suffit pour déterminer ces réactions. Ainsi la farine de pois seule, comme le jus de vesce, abandonnée à la température de 30° à 35°, après addition de carbonate de chaux a produit, au bout de 12 heures, une notable quantité de succinate calcique. Les solutions de légumine et d'émulsine seules, mélangées de craie en fournissent de même. Pour M. Dessaignes, tous ces faits doivent être rapportés à une fermentation spéciale qu'on rencontre aussi souvent dans la nature que les fermentations acétique, lactique et butyrique, la *fermentation succinique.*

Ces principes posés, MM. Dessaignes et Priia en proposèrent l'application à la préparation de l'acide succinique chimiquement pur. Leur procédé fut adopté par Liébig. Voici en quoi il consiste :

On prend :

Malate de chaux brut....................	1 k, 500
Eau à 40°.............................	5 k,
Vieux fromage..........................	0 k, 120

Le malate de chaux brut s'obtient très-simplement en saturant avec de la chaux le suc des baies de sorbier cueillies avant la maturité, et portant à l'ébullition la liqueur saturée : le malate neutre de chaux se dépose bientôt ; on le recueille sur une toile, on le lave deux ou trois fois à l'eau froide, et on le sèche à l'étuve.

Pour le convertir en succinate de chaux, on le délaie dans une terrine avec de l'eau à 40°, de manière à en faire une pâte semi-liquide bien homogène, on y ajoute le fromage pourri préalablement émulsionné dans l'eau, et on abandonne le tout pendant 5 ou 6 jours à une température maintenue entre 30° et 40°.

La matière dégage bientôt de l'acide carbonique, et ce dégagement gazeux s'accélère rapidement, puis il diminue et s'arrête : c'est l'indice qui marque la fin de la fermentation.

Il s'est formé un dépôt cristallin de carbonate et de succinate de chaux. Ce dépôt, on le rassemble sur une toile, on le lave à l'eau froide à plusieurs reprises, puis on en isole l'acide succinique, au moyen d'acide sulfurique dilué.

A cet effet, on le remet dans une terrine, et on y ajoute peu à peu et successivement l'acide sulfurique, jusqu'à décomposition totale du carbonate calcique, c'est-à-dire jusqu'au moment précis où une nouvelle affu-

sion d'acide ne produit plus d'effervescence. Toute la chaux qui était combinée à l'acide carbonique est ainsi convertie en sulfate. On note la quantité d'acide sulfurique employée, on ajoute au mélange une proportion de cet acide égale à la première, puis on le fait bouillir, et on prolonge l'ébullition jusqu'à ce que la masse ait perdu toute consistance grenue. Par cette nouvelle addition d'acide sulfurique, l'acide succinique est isolé de sa combinaison calcique, et reste en dissolution dans les liqueurs bouillantes, tandis que la chaux passe à l'état de sulfate, et précipite en majeure partie. On recueille sur une toile la liqueur bouillante et trouble; le dépôt de plâtre reste sur le filtre, et l'acide succinique passe, entraînant du sulfate de chaux.

Pour l'en séparer, on évapore cette solution à pellicule, et on y ajoute peu à peu de l'acide sulfurique concentré, jusqu'à ce qu'il ne se dépose plus de sulfate de chaux. La liqueur s'épaissit alors et l'acide succinique est enveloppé dans un magma de sulfate de chaux. Pour l'en extraire, on lave ce magma avec de l'eau bouillante qui le dissout et laisse presque tout le sulfate de chaux insoluble.

Par évaporation spontanée et par refroidissement, cette dissolution laisse déposer l'acide succinique : on le dessèche à l'étuve, on le sublime pour éliminer les dernières traces de sulfate de chaux, on le décolore en le faisant bouillir dans l'eau avec du noir animal lavé à l'acide chlorhydrique, et on achève de le purifier par plusieurs cristallisations successives.

Il faut éviter une fermentation rapide et tumultueuse. Sinon l'acide succinique serait réduit à son tour, et la fermentation butyrique succèderait à la fermentation succinique : on en serait averti par un dégagement d'hydrogène.

1 k. 500 de malate de chaux fournissent de 450 à 480 gr.

d'acide succinique. Il est donc avantageux de recourir à cette méthode dans les laboratoires pour obtenir en abondance ce corps à l'état de pureté. Mais elle ne semble pas encore susceptible d'être appliquée utilement dans l'industrie : le prix du malate de chaux est assez élevé, et les usages de l'acide succinique étant encore très-restreints, on a tout intérêt à préparer de préférence l'acide naturel, produit secondaire de la fabrication des vernis.

Est-ce avec raison que M. Dessaignes applique le nom de fermentation à cette réaction complexe, obscure encore et mal définie, qui a pour effet la conversion de l'acide malique en acide succinique? Oui, sans doute, si, se rapportant à l'étymologie, on désigne par ce nom une catégorie de phénomènes où la nature intervient plutôt que le chimiste, phénomènes mystérieux caractérisés par un développement spontané de calorique et la production lente et continue de gaz carbonique, phénomènes dissemblables par la nature des agents mis en présence et par la diversité des résultats, mais exigeant tous l'intervention de de l'oxygène et de certaines matières azotées, et une certaine température du milieu ambiant. A ce titre, on doit admettre la fermentation succinique, aussi bien que les fermentations lactique, butyrique et acétique, aussi bien que la fermentation alcoolique. D'ailleurs la fermentation butyrique peut succéder à la fermentation succinique comme elle succède à la fermentation lactique.

Enfin, dans toute fermentation, on constate la production corrélative et simultanée d'une réaction chimique et d'un phénomène vital. Au sein du liquide qui fermente se développent des végétaux microscopiques, des ferments. Or l'eau qui surnage le malate de chaux se remplit peu à peu d'une substance mucilagineuse qui, suivant M. Dessaignes, est sans doute organisée. Cette substance, c'est un mycoderme, c'est-à-dire le mycélium d'un

champignon parasite, le *penicillum glaucum* de M. Blondeau (1).

On peut donc ainsi produire l'acide succinique dans une véritable fermentation.

Production constante de l'Acide succinique dans la fermentation alcoolique.

On le vit bien, lorsque dix ans après (1860) M. Pasteur démontra que l'acide succinique est, avec la glycérine, un produit constant de la fermentation alcoolique elle-même, comme l'alcool et l'acide carbonique. Tous les liquides fermentés en renferment, notamment le vin, la bière, le cidre et le poiré. M. Pasteur le prouva d'une manière très-simple. Il prit un liquide fermenté, le filtra pour en séparer la levûre de bière et l'évapora en consistance d'extrait. Puis il épuisa le résidu par plusieurs lavages à l'éther et recueillit la solution éthérée dans un verre à expérience qu'il abandonna à l'évaporation spontanée. Au bout de 24 heures, il trouva le verre plein de cristaux qui en tapissaient les parois et en remplissaient le fond où ils étaient mêlés d'un liquide sirupeux, formé presque exclusivement de glycérine saturée d'acide succinique. Si l'on veut dissoudre la glycérine, il faut employer alors un mélange d'alcool et d'éther, dans les proportions de 1 p. d'alcool à 90° et 1 p. 1/2 d'éther rectifié. Dans un tel véhicule, toute la glycérine est dissoute, et l'acide succinique est absolument insoluble. On doit également :

1° Employer une levûre fraîche pour éviter la fermentation lactique ;

2° S'assurer, au moyen de la liqueur cupropotassique, que la fermentation alcoolique est terminée, la liqueur ne contenant plus de sucre ;

(1) *Annales de Physique et de Chimie*, 4e série, t. I, p. 208.

3° Soumettre la liqueur filtrée à une évaporation très-lente qu'on achève dans le vide sec quand elle est réduite en consistance sirupeuse.

On délaie alors le résidu dans de l'eau de chaux bien limpide, jusqu'à ce qu'on ait atteint le point précis de saturation, on concentre de nouveau avec les mêmes précautions. Le résidu est formé de glycérine et de succinate de chaux. On le traite à 7 ou 8 reprises par le mélange d'alcool et d'éther qui dissout la glycérine, et laisse des cristaux de succinate de chaux. On les fait digérer un jour entier dans la capsule même avec de l'alcool à 80° qui dissout les matières étrangères. On les recueille sur un filtre taré, on les dessèche dans l'étuve à huile, et on les pèse.

Les matières qui souillent le succinate de chaux semblent produites par l'altération des globules de levûre. Plus on emploie de levûre, moins est profonde la désorganisation de ces globules, moins est considérable le poids de ces matières étrangères. Quand les substances albuminoïdes solubles, cédées par la levûre au liquide fermenté, sont en proportion relativement faible, dès la première évaporation, le liquide sirupeux se remplit de longs cristaux feuilletés d'acide succinique.

100 gr. de sucre de canne et 1 gr. 198 de levûre sèche ont donné à M. Pasteur, après la fermentation : 0 gr. 673 d'acide succinique. Le sucre incristallisable et le sucre de lait en fournissent une proportion plus forte encore.

Cette production constante de l'acide succinique dans la fermentation alcoolique est-elle un fait purement accidentel et secondaire, ou une conséquence nécessaire de cette fermentation? En un mot, l'acide succinique et la glycérine ne sont-ils pas les produits d'une fermentation spéciale, parallèle à la fermentation alcoolique, et absolument comparable aux phénomènes observés par MM. Des-

saignes et Piria ? Ne doit-on pas rattacher au même ordre de faits la production accessoire de l'acide lactique, production contestée sans doute et douteuse, quand la fermentation du sucre s'opère en présence de la levûre de bière, mais évidente et notable pour les divers sucres, la mannite et la sorbine mêmes, quand elle est provoquée sous la double influence d'une matière azotée autre que la levûre, et du carbonate de chaux ; et toujours accompagnée, dans ce dernier cas, de la formation d'acides gras volatils de la série $C^{2n} H^{2n} O^4$, tels que l'acide butyrique et l'acide valérianique ?

Pour M. Pasteur, on ne peut assimiler ces phénomènes, qui sont d'ordre tout différent. Pas plus que l'acide acétique, l'acide lactique ne peut être considéré comme un produit de la fermentation alcoolique. Toutes les fois qu'il apparaît, c'est que la levûre de bière est mêlée de levûre lactique. Les éléments qui forment l'acide succinique sont fournis par le sucre même, et non par la levûre. M. Pasteur le démontra par une expérience décisive.

Pour 100 gr. de sucre candi, 0 gr. 385 de matières albuminoïdes et minérales, « propres à favoriser la multiplication des globules, » et une quantité presque impondérable de globules frais ; tandis que le dépôt de levûre séché à 100° pesait 0 gr. 40, il obtint 0 gr. 47 d'acide succinique, c'est-à-dire une quantité supérieure au poids total de matière soluble de la levûre employée.

Il en conclut que les éléments de la levûre n'intervenaient nullement dans la formation de l'acide succinique qui provient du sucre aussi bien que la glycérine, l'alcool et l'acide carbonique, et à l'ancienne équation théorique :

$$\underbrace{C^{12} H^{12} O^{12}}_{\text{Sucre fermentescible.}} = \underbrace{2 (C^4 H^6 O^2)}_{\text{Alcool.}} + \underbrace{2 (C^2 O^4)}_{\text{Acide carbonique.}}$$

il proposa d'ajouter la nouvelle équation :

$$\underbrace{49(C^{12}H^{11}O^{11})}_{\text{Sucre de canne.}}+\underbrace{109(HO)}_{\text{Eau.}}=\underbrace{22(C^{8}H^{6}O^{8})}_{\text{Acide succinique.}}+\underbrace{72(C^{6}H^{8}O^{6})}_{\text{Glyrérine.}}+\underbrace{30(C^{2}O^{4})}_{\text{Ac. carb.}}$$

Par une analyse précise, il constata que sur 100 gr. de sucre, 95 gr. 60 se transforment totalement, d'après l'ancienne équation en alcool et en acide carbonique ; et que le reste, soit 4 gr. 40 0/0 se décompose simultanément, suivant la seconde équation, en acide succinique, glycérine et acide carbonique ; en avouant toutefois que « la science est trop peu avancée, pour espérer mettre en équation rigoureuse un acte chimique corrélatif d'un phénomème vital. »

Partant de cette idée, M. Pasteur rapporta bientôt à l'acte vital la métamorphose chimique, et d'un fait exact exagéré tira les conséquences les plus téméraires. Ses hypothèses furent critiquées par M. Berthelot qui les réduisit à leur juste valeur.

Et maintenant, l'acide succinique formé ne joue-t-il pas à son tour un grand rôle dans cette fermentation ? Ne doit-il pas l'accélérer à mesure qu'il se produit ?

Le sucre de canne n'est pas directement fermentescible. Avant de se transformer en alcool, il doit d'abord s'intervertir, c'est-à-dire se convertir en glucose par la fixation des éléments de l'eau. Cette hydratation du saccharose peut se produire soit sous l'influence des acides, soit sous l'influence du ferment lui-même. On admettait autrefois qu'elle était activée par les acides, et même les acides organiques; que l'acide succinique, une fois produit, réagissait à son tour sur le sucre de canne pour le le transformer plus rapidement en glucose. Bientôt M. Buignet et M. Berthelot montrèrent combien ces opinions étaient erronées.

M. Buignet établit les deux points suivants :

1° Il n'existe aucune corrélation entre l'acidité d'un fruit et sa richesse en glucose : dans le citron, dont l'acidité est excessive, plus du quart de la matière sucrée est à l'état de saccharose, tandis que la figue, le raisin et la cerise, fruits à peine acides, n'en renferment pas trace ;

2° L'inversion se produit très-rapidement sous l'influence des ferments, très-lentement sous l'influence des acides.

M. Berthelot arriva aux mêmes conclusions par des expériences directes :

1° Après avoir ajouté tout d'abord à la dissolution de sucre la proportion d'acide succinique qui eût été normalement produite à la fin de la fermentation, il vit que l'inversion du sucre, qui eût été terminée sous l'action du ferment, était encore à peu près nulle, au bout de 24 heures, sous la seule action de l'acide succinique.

2° Il rendit la dissolution alcaline, avant d'ajouter la levûre de bière, et pourtant le sucre fut complètement interverti en 40 heures.

La levûre de bière joue donc un double rôle, elle convertit le sucre de canne en glucose, puis le glucose en alcool ; et la production de l'acide succinique n'exerce sur ces phénomènes aucune influence.

Par réduction de l'Acide malique et de l'Acide tartrique.

Ainsi, comme l'acide acétique, l'acide succinique se forme dans certaines fermentations ; comme l'acide acétique, c'est un produit d'oxydation des corps gras. Dans ces réactions complexes, encore obscures, il semble qu'on voie un travail analogue à celui qui eut pour conséquence la production de l'acide succinique dans le succin. On

obtient encore ainsi, en quelque sorte, un corps d'origine naturelle. Mais en analysant ces expériences, en comparant la composition des corps qui réagissent, et de ceux qui résultent de ces réactions, on reconnut bientôt qu'il serait possible d'effectuer, par des méthodes artificielles, les mêmes phénomènes, ramenés à leur plus grande simplicité, conformément aux équations génératrices.

C'est ainsi que, dès 1859, M. Dessaignes, comparant la formule de l'acide malique à celle de l'acide succinique, avait reconnu qu'ils ne diffèrent que par le degré d'oxydation, et M. Schmitt, observant le même rapport entre l'acide malique et l'acide tartrique, avait montré la relation étroite qui existe entre les trois acides, qu'on peut considérer comme un même carbure d'hydrogène plus ou moins oxygéné. L'acide tartrique ou l'acide malique étant donné, on peut reproduire, par réduction, l'acide succinique. L'agent réducteur est l'hydrogène naissant, dont la source est l'acide iodhydrique.

1° L'acide tartrique est dissout dans l'eau, puis saturé d'acide iodhydrique. On introduit ce liquide dans un tube de verre à parois résistantes qu'on ferme à la lampe, et on le chauffe au bain d'huile, sans dépasser la température de 120°. Dans ces conditions, l'acide iodhydrique est en partie décomposé; son hydrogène se fixe sur l'acide tartrique, pour le désoxyder, et son iode, mis en liberté, se dissout dans l'excès d'acide iodhydrique, et colore la liqueur. Après avoir maintenu, pendant 6 à 8 heures, une température constante, on débouche le tube, et on introduit le liquide qu'il contient dans une capsule. On le porte à l'ébullition pour chasser l'iode et l'acide iodhydrique, et on renouvelle l'eau, à mesure qu'elle s'évapore. L'opération est terminée lorsque la solution, devenue incolore, ne contient plus d'iode. On l'évapore au bain-marie. Elle laisse un résidu qui ren-

ferme de l'acide succinique. On le purifie. Cette transformation doit être représentée par l'équation :

$$\underbrace{C^8 H^6 O^{12}}_{\text{Acide tartrique.}} + 4 (H I) = C^8 H^6 O^8 + 2 (H^2 O^2 + 2 (I^2).$$

2° L'acide malique pur est dissout dans une dissolution saturée d'acide iodhydrique, et ce liquide est introduit en vase clos, et chauffé de même pendant 8 heures au bain d'huile. De l'iode est mis à nu, et, après refroidissement, les parois du vase sont tapissées de cristaux d'acide succinique colorés par l'iode. Pour les purifier, on les dissout dans l'eau, et on les fait bouillir quelque temps. L'acide se sépare par l'évaporation. On le lave à l'éther pour enlever les dernières traces d'iode, et on le fait de nouveau cristalliser dans l'eau :

$$\underbrace{C^8 H^6 O^{10}}_{\text{Acide malique.}} + 2 (H I) = H^2 O^2 + \underbrace{C^8 H^6 O^8}_{\text{Acide succinique.}} + I^2.$$

En appliquant la méthode de réduction découverte par M. Lautemann qui avait transformé de même, par l'hydrogène naissant, l'acide lactique en acide propionique, MM. Dessaignes et Schmitt avaient ainsi formé un acide succinique réellement artificiel.

On verra comment, en étudiant l'action du brôme sur l'acide succinique, MM. Kékulé et Bourgoin furent conduits à confirmer les résultats de MM. Dessaignes et Schmitt, et réalisèrent les transformations inverses.

En même temps, s'appuyant sur les expériences de Laurent et de Broméis, Gerhardt avait définitivement établi le parallélisme de la série acétique et de la série succinique. M. Riche reconnut qu'on peut passer de chacun des acides de la série $C^{2n} H^{2n} O^4$ à l'acide immédiatement moins carburé de la série $C^{2n} H^{2n-2} O^8$, en fixant sur ses éléments deux équivalents d'acide carbonique, d'après la formule :

$$\underbrace{C^6 H^6 O^4}_{\text{Acide propionique}} + C^2 O^4 = \underbrace{C^8 H^6 O^8}_{\text{Accide succinique}}$$

M. Catton proposa de même d'appliquer à la *Synthèse* de l'acide succinique la méthode qui lui avait permis de produire l'acide oxalique en partant de l'acide formique, c'est-à-dire de faire passer un courant de gaz carbonique dans une solution concentrée d'acide propionique en présence du sodium.

II. — SYNTHÈSE DE L'ACIDE SUCCINIQUE.

La méthode de M. Catton ne peut conduire à la *Synthèse* véritable : elle effectue une de ces curieuses métamorphoses, dont Fourcroy fut le précurseur à la fin du siècle dernier, métamorphoses auxquelles, ainsi qu'on l'a vu déjà, l'acide succinique se prête admirablement, et que je présenterai plus loin dans leur ensemble. La *Synthèse* de l'acide succinique est un phénomène d'ordre différent : il ne s'agit plus d'une simple transposition des matériaux, il faut relever l'édifice que l'analyse a renversé : c'est une construction nouvelle, une création en quelque sorte.

Mais avant même que M. Catton n'eût proposé l'application de sa méthode générale à la formation de l'acide succinique, simultanément MM. Maxwell Simpson et Geuther avaient, par des méthodes analogues, effectué la *Synthèse* de l'acide succinique, c'est-à-dire sa production de toutes pièces en partant des éléments.

Méthode de M. Simpson.

De même que l'acide propionique $C^6 H^6 O^4$ peut être formé par l'action de la potasse sur le cyanure d'éthyle $C^4 H^5 Cy$, de même, suivant la méthode de M. Simpson, l'action de la potasse sur le cyanure d'éthylène $C^4 H^4 Cy^2$ produit l'acide succinique $C^8 H^6 O^8$.

Cette synthèse s'effectue en deux temps :

1° La préparation du cyanure d'éthylène.

2° Sa transformation en acide succinique.

1° Préparation du Cyanure d'Éthylène.

Ce cyanure d'éthylène est produit par la double décomposition du cyanure de potassium et du bromure d'éthylène $C^4 H^4 Br^2$, appelé aussi liqueur des Hollandais bromée. Au point de vue théorique, on peut remarquer l'analogie parfaite qui existe entre ces quatre corps.

Chlorure d'Éthylène...........	$C^4 H^4 Cl^2$
Bromure d'Éthylène...........	$C^4 H^4 Br^2$
Iodure d'Éthylène	$C^4 H^4 I^2$
Cyanure D'Éthylène...........	$C^4 H^4 Cy^2$

Le cyanure d'éthylène n'ayant pu, comme le chlorure et le bromure, être obtenu directement par l'action du cyanogène sur le gaz oléfiant, il fallait passer par l'intermédiaire d'un des trois composés haloïdes. De ces trois corps, M. Geuther choisit la liqueur des Hollandais $C^4 H^4 Cl^2$, tandis que M. Simpson prenait le bromure d'éthylène, corps plus facile à préparer et se prêtant mieux aux réactions que les deux autres.

Le bromure d'éthylène s'obtient en faisant passer un courant de gaz éthylène dans un flacon contenant du brôme, plongé dans un mélange réfrigérant, jusqu'à ce que la liqueur soit complètement décolorée. On le purifie en le lavant avec une solution alcaline faible, et le desséchant sur du chlorure de calcium fondu. C'est un corps solide, cristallin, jusqu'à la température de + 13°, au-dessus de cette température il se liquéfie, et peut conserver l'état liquide, au-dessous de son point de solidification, soit par surfusion, soit par la présence d'une trace d'impureté. Il bout à + 132°. Sa densité à + 21° est 2,163. Il n'est pas soluble dans l'eau mais il est soluble dans l'alcool et dans l'éther.

On introduit dans un grand ballon deux équivalents de cyanure de potassium, et un équivalent de bromure d'éthylène dissous séparément dans une quantité notable

d'alcool marquant 0,840 au densimètre. On adapte au ballon un réfrigérant Liébig, et on chauffe au bain-marie. Le double échange s'établit : il se forme du cyanure d'éthylène et du bromure de potassium

$$2\,(K\ Cy) + C^4\,H^4\,Br^2 = 2\,(K\ Br) + C^4\,H^4\,Cy^2.$$

L'alcool se volatilise et se condense dans le réfrigérant. Quand tout le cyanure de potassium est converti en bromure de potassium, on laisse refroidir le ballon, pour y faire refluer l'alcool condensé dans le réfrigérant; et on agite. Le cyanure d'éthylène se dissout très-facilement : le bromure de potassium est à peine soluble. On décante la solution alcoolique, et on la distille. Il reste dans la cornue un résidu semi-fluide qu'on filtre à 100°. On traite la liqueur filtrée par une solution saturée de chlorure de calcium. Il se sépare une huile rougeâtre, qu'on lave à l'éther, et qu'on expose quelque temps à une température de 140°, pour chasser le bromure d'éthylène qu'elle peut avoir retenu.

On obtient ainsi le cyanure d'éthylène eucore impur: c'est une masse brune, cristalline, demi-solide. Il fond au-dessous de 50° ; il est très-soluble dans l'eau et l'alcool, difficilement soluble dans l'éther. On ne peut le distiller, quoiqu'il supporte, sans se décomposer notablement, une température assez élevée. En solution alcoolique, traité par l'acide azotique, il forme un corps qui se dépose de l'alcool en longues aiguilles.

2° Préparation de l'Acide succinique.

Pour passer du cyanure d'éthylène à l'acide succinique, il n'est pas nécessaire de le purifier, ni même de l'isoler de sa solution alcoolique. Après avoir séparé cette liqueur du bromure de potassium, par décantation, on l'introduit dans un matras avec quelques fragments de potasse solide, et on la porte au bain-marie. On la maintient à cette température pendant plusieurs jours. Il se dégage des torrents d'ammo-

niaque. La réaction est terminée quand ce dégagement a cessé. On distille aussitôt cette liqueur, pour séparer l'alcool, et on traite le résidu par un grand excès d'acide chlorhydrique. Puis, on soumet ce mélange à une évaporation lente, jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus de vapeurs acides, et on épuise le résidu par l'alcool absolu. On filtre cette solution alcoolique, on l'évapore à siccité. On réitère ce traitement à l'alcool pur à plusieurs reprises, puis on dissout dans l'eau chaude le résidu sec obtenu en dernier lieu et on l'additionne de quelques gouttes d'azotate d'argent, pour enlever le chlore qui peut rester. Il se forme un léger précipité de chlorure d'argent. On le sépare par filtration.

Enfin, on neutralise exactement par l'ammoniaque la liqueur filtrée, et on y ajoute un excès de nitrate d'argent. Il se dépose un précipité abondant, très- soluble dans l'acide azotique comme dans l'ammoniaque et dont on détermine la composition par analyse. C'est le succinate d'argent.

On peut donc obtenir l'acide succinique, en partant du glycol, comme on obtient l'acide propionique, en partant de l'alcool ordinaire, puisque le bromure d'éthylène peut être considéré comme l'éther bromhydrique du glycol.

Cette synthèse est représentée par l'équation :

$$C^4H^4Cy^2 + 2(KHO^2) + 2(H^2O^2) = \underbrace{C^8H^4K^2O^8}_{\text{Succinate neutre de potasse}} + 2(AzH^3)$$

C'est, on le voit, une préparation longue et difficile. Pour caractériser le cyanure d'éthylène, M. Maxwel Simpson indique trois propriétés spécifiques :

1° Il est décomposé par le potassium et régénère le cyanure de potassium ;

2° Chauffé avec l'acide chlorhydrique ou avec l'acide azotique, il donne de l'acide succinique et du nitrate ou du chlorhydrate d'ammoniaque ;

3° Il se combine avec l'azotate d'argent pour produire un corps cristallin, explosible, représenté par la formule :

$$C^4 H^4 Cy^2, 4 (Az Ag O^6)$$

Procédé de M. Jungfleisch.

La seconde de ces propriétés fut appliquée par M. Jungfleisch à une méthode élégante qu'il substitua aux opérations délicates de M. Simpson, pour la synthèse de l'acide succinique. M. Jungfleisch ayant traité le cyanure d'éthylène par la potasse, suivant le procédé indiqué par M. Simpson, après une ébullition prolongée depuis huit jours, put constater un dégagement d'ammoniaque encore sensible, et en conclut que la réaction n'était pas encore terminée. Il essaya alors de simplifier cette méthode.

Après avoir séparé du bromure de potassium la solution alcoolique de cyanure d'éthylène, il sépara l'alcool par distillation, et traita par 5 ou 6 volumes d'eau le résidu brun, constitué par le cyanure d'éthylène brut, pour le dissoudre, puis il porta cette liqueur au bain-marie et y ajouta peu à peu de l'acide azotique étendu de son poids d'eau. Il obtint ainsi de l'azotate d'ammoniaque et de l'acide succinique, conformément à l'équation :

$$C^4 H^4 Cy^2 + 2 (Az H O^6) + 4 (H^2 O^2) = C^8H^6O^8 + 2 (Az H^4 Az O^6)$$

Pour séparer l'acide succinique formé de l'azotate d'ammoniaque dans la liqueur incolore, il le neutralisa exactement par la potasse, puis le précipita par un sel de plomb. Le précipité fut recueilli, lavé et séché, puis délayé dans l'eau et décomposé par l'acide sulfhydrique. L'acide azotique, après avoir opéré la conversion du cyanure d'éthylène en acide succinique, étant sans action sur l'acide formé, n'attaque que les matières étrangères qu'il oxyde. 3 k. 800 de bromure d'éthylène pur, transformé par portions de

300 gr. en cyanure d'éthylène, suivant les indications de M. Simpson, ont fourni à M. Jungfleisch 300 gr. d'acide succinique pur.

Méthode de MM. Erlenmeyer et Mulhaeuser.

M. Geuther avait obtenu le cyanure d'éthylène, en partant du chlorure d'éthylène $C^4H^4Cl^2$. Mais les savants allemands vinrent bientôt compliquer singulièrement la question. Le chlorure d'éthylène $C^4H^4Cl^2$ est métamère, mais non identique avec le chlorure d'éthyle monochloré, $C^4H^4(Cl)Cl$, l'éthyle étant représenté par $C^4H^4(H)$. MM. Erlenmeyer et Mulhaeuser avaient cru obtenir l'acide succinique par l'action de la potasse sur le cyanure d'éthyle monocyanuré, $C^4H^5(Cy)Cy$; et M. Muller avait indiqué une autre méthode synthétique, en partant de l'acide cyanopropionique, $C^6H^5(Cy)O^4$, dérivé de l'acide chloropropionique $C^6H^5(Cl)\ O^4$. Mais M. Muller ne connaissait qu'un seul acide chloropropionique, produit par la substitution directe, et M. Wichelhaus a obtenu un second acide, l'acide B. chloropropionique délivré de l'acide glycérique, et distinct du premier en ce que, traité par l'oxyde d'argent, il ne donne pas l'acide lactique. L'acide chloropropionique de M. Muller donne un isomère de l'acide succinique ; l'acide B. chloropropioniqne est le véritable point de départ de cette synthèse, car l'acide cyanopropionique qui en dérive, traité par la potasse bouillante, produit un corps absolument identique avec l'acide succinique. Il faut conclure de là que M. Claus a tort de considérer l'acide succinique comme de l'acide bicarbéthylidénique. C'est l'acide bycarbéthylidénique. Donc il faut se garder de confondre le chlorure d'éthylène avec le chlorure d'éthyle monochloré, et l'éthylène lui-même avec son métamère l'éthylidène. Et pourtant MM. Erlenmeyer et Mulhaeuser, en partant du chlorure d'éthyle monochloré, ont obtenu un corps semblable de tous points, évidemment identique avec l'acide succinique. Comment interpréter ces

faits ? C'est que, sans doute le chlorure d'éthyle monochloré subit d'abord une transformation moléculaire, et se convertit en chlorure d'éthylène avant d'être attaqué par le cyanure de potassium. L'acide succinique normal doit donc être considéré comme l'acide bicarbéthylénique ; l'acide bicarbéthylidénique n'en est qu'un isomère.

Méthode de M. Noeldecke.

En 1868 un nouveau mode de synthèse fut indiqué par M. Noeldecke.

Il fit réagir l'éther monochloracétique sur l'éther sodacétique :

$$C^8H^7ClO^4 + C^8H^7NaO^4 = NaCl + C^{16}H^{14}O^8$$

$$\text{ou } \underbrace{C^4H^4C^4H^3ClO^4}_{\text{Ether monochloracétique.}} + \underbrace{C^4H^4C^4H^3NaO^4}_{\text{Ether sodacétique.}} = \underbrace{NaCl}_{\text{Chl. de Sodium.}} + \underbrace{(C^4H^4)^2C^8H^6O^8}_{\text{Ether succinique.}}$$

Pour préparer l'éther sodacétique, on prend du sodium, on le coupe en lames minces, et on le fait dissoudre dans de l'éther acétique très-pur. On facilite la dissolution, en maintenant la liqueur au bain-marie, jusqu'à ce qu'il se sépare une quantité notable d'un produit solide.

On ajoute ensuite à ce mélange un poids d'éther chloracétique équivalent à celui du sodium qui s'est dissout. Aussitôt une vive réaction se manifeste, on l'active au bain-marie, et on traite le tout par l'eau qui dissout le chlorure de sodium formé et laisse un liquide oléagineux ; ce liquide, c'est l'éther succinique neutre, corps isomère de l'acide subérique.

Pour décomposer cet éther, on a recours à la méthode ordinaire de saponification, à l'emploi d'un alcali ; on le fait bouillir longtemps avec de la soude caustique, puis on y fait passer un courant d'acide carbonique, et on évapore la liqueur au bain-marie.

Il reste une masse demi-solide brun foncé constituée par un mélange de succinate et de carbonate alcalins avec le sel sodique d'un nouvel acide, appelé par Noeldecke, acide acétylèno-propionique $C^{10} H^8 O^4$, corps qui peut-être considéré comme résultant de la combinaison du butylène $C^8 H^8$, avec l'acide carbonique $C^2 O^4$. L'éther succinique $(C^4 H^4)^2$ $C^8 H^6 O^8$ se serait donc très-simplement dédoublé en acide succinique et en butylène, et le butylène à l'état naissant se serait uni à l'acide carbonique qu'on fait intervenir pour saturer l'excès de soude caustique. Cet acide acétyléno-propionique est isomérique, peut-être même identique avec l'acide angélique $C^{10} H^8 O^4$, puisque, sous l'influence de la potasse fondante, ce dernier se transforme en acide acétique et en acide propionique.

Quoi qu'il en soit, pour effectuer la séparation de ces sels, on traite la matière par l'alcool absolu qui dissout l'acétyléno- propionate de soude, et laisse un résidu cristallin renfermant beaucoup de carbonate sodique. Ce résidu on le dissout dans l'eau, et on le traite par l'acide chlorhydrique. L'acide carbonique se dégage, le chlore se porte sur l'alcali, et l'acide succinique est mis en liberté. On concentre cette liqueur, jusqu'en consistance sirupeuse; on agite ce résidu avec l'éther qui lui enlève l'acide succinique qu'il abandonne ensuite par évaporation. On le purifie, en le saturant par la potasse, précipitant le succinate alcalin à l'état de sel plombique, et l'isolant enfin au moyen de l'acide sulfhydrique.

Méthode de M. Steiner.

Enfin, dans ces derniers temps, M. Steiner (1) a constitué artificiellement l'acide succinique, par une transformation moléculaire qui mérite d'être signalée. Voulant préparer l'acide malonique $C^6 H^4 O^8$, il avait chauffé un mélange

(1) *Journal de pharmacie et de chimie*, 1874. T. 20, p. 473.

d'éther chloroxycarbonique, d'acide bromacétique et de poudre d'argent. L'éther chloroxycarbonique, décomposé par la chaleur, fournit de l'acide carbonique et de l'éther chlorhydrique ; et en même temps les deux autres corps, réagissant l'un sur l'autre, produisirent de l'acide succinique, suivant cette équation :

$$\underbrace{2\,(C^4\,H^3\,Br\,O^4)}_{\text{Acide monobromacétique.}} + 2\,(Ag) = C^8\,H^6\,O^8 + 2\,(Ag\,Br).$$

L'argent aurait donc enlevé le brome à l'acide monobromacétique et, la molécule privée de brome ne pouvant subsister isolée, les groupes $C^4\,H^3\,O^4$ devenus libres se seraient intimement soudés deux à deux. —Telle est du moins l'explication qui ressort directement de l'expérience de M. Steiner, puisque, suivant ce chimiste, la décomposition de l'éther chloroxycarbonique et la réaction de l'argent sur l'acide bromacétique ont été simultanées, il est vrai, mais indépendantes l'une de l'autre. Néanmoins, entre cette découverte et celle de M. Noeldecke, il y a évidemment quelque analogie : l'argent agit le plus souvent comme le sodium, l'acide bromacétique est très-comparable à l'acide chloracétique, et de part et d'autre, la transformation s'opère en présence d'éther éthyléniques (1).

Échelle de synthèse.

Mais ces méthodes synthétiques n'ont pas la précision de la méthode de MM. Simpson, Geuther et Jungfleisch qui, au moyen de réactions très-simples et très-nettes, permet de constituer de toutes pièces un corps organique, en partant des éléments :

1° L'hydrogène, combiné directement au carbone, constitue l'acétylène :

$$C^4 + H^2 = C^4\,H^2$$

(1) MM. Meissner et Shépard ont encore obtenu de l'acide succinique, en faisant réagir sur l'acide benzoïque l'acide sulfurique et le bioxyde de plomb, à l'ébullition.

2° Les gaz hydrogène et acétylène, unis à volumes égaux, forment l'éthylène.

$$C^4 H^2 + H^2 = C^4 H^4$$

3° L'éthylène, absorbé par le brome, fournit la bromure d'éthylène.

$$C^4 H^4 + Br^2 = C^4 H^4 Br^2$$

4° La cyanogène, substitué au brome, donne le cyanure d'éthylène.

$$C^4 H^4 Br^2 + 2 (K\,Cy) = C^4 H^4 Cy^2 + 2 (K\,Br).$$

5° Le cyanure d'éthylène, oxydé par la potasse ou l'acide nitrique, produit enfin l'acide succinique.

$$C^4 H^4 Cy^2 + 2 (KHO^2) + H^2 O^2 = \underbrace{C^8 H^4 K^2 O^8}_{\text{Succinate potassique}} + 2\,A\,H^3 \text{ (M. Simpson)}$$

$$\text{ou } C^4 H^4 Cy^2 + 2 (AzHO^6) + 4 (H^2 O^2) = \underbrace{C^8 H^6 O^8}_{\text{Acide succinique}} + 2 (AH^4 O^6) \text{ (M. Jungfleisch)}$$

Tels sont les degrés de l'échelle de synthèse. On peut redescendre ces degrés et établir ainsi l'échelle de décomposition. On doit aussi, pour être complet, après avoir décrit les procédés artificiels par lesquels on a réellement produit l'acide succinique, passer dansle domaine de la pure théorie, indiquer également les méthodes générales régulières qui conduiraient au même but, méthodes indiquées et prévues depuis vingt années par M. Berthelot. Mais cet exposé implique la connaissance des propriétés de l'acide succinique, et trouvera naturellement sa place dans le chapitre V (Métamorphoses de l'acide succinique).

CHAPITRE IV

PROPRIÉTÉS DE L'ACIDE SUCCINIQUE

I. — Propriétés physiques.

L'acide succinique naturel et l'acide artificiel ne sont pas des espèces chimiques distinctes : entre l'un et l'autre, on ne peut établir de différence essentielle. Il en est de même que pour l'acide benzoïque : qu'il soit extrait du benjoin, ou qu'il provienne de la transformation de l'acide hippurique, c'est un seul et même corps. Cette identité, il est vrai, n'est pas évidente à première vue. Mais si, sans se borner à l'examen des propriétés organoleptiques : saveur, couleur et odeur, on s'en rapporte surtout aux caractères physiques et chimiques, qui seuls déterminent nettement les corps, on est facilement convaincu que l'acide naturel est impur, souillé par des produits volatils empyreumatiques, et surtout par quelques traces de carbures d'hydrogène entraînés dans la sublimation, et que purifié, par exemple par l'acide nitrique, il ne diffère nullement de l'acide artificiel, de l'acide normal.

L'acide succinique naturel a une saveur particulière, un peu âcre, faiblement acide, qui rappelle l'huile pyrogénée, et qui persiste, après qu'on l'a purifié. Incolore à l'état de pureté, après une simple sublimation il est un peu jaunâtre. L'acide pur est absolument inodore ; l'acide brut retient une odeur sensible nauséeuse.

Il se présente tantôt en tables rhombiques ou hexagonales, tantôt en aiguilles translucides fines et déliées. D'après Gehrardt, il cristallise dans le 5[e] système, le sys-

tème monoklionédrique ou système prismatique oblique à base rectangle, caractérisé par 3 axes dont 2 perpendiculaires entre eux; le 3me étant oblique sur le plan de la base. Mais, c'est là une erreur. D'après Berzélius, il appartient au système orthorhombique, caractérisé par 3 axes inégaux perpendiculaires entre eux : on le trouve sous la forme typique de ce système, le prisme orthorhombique qui a quatre angles solides obtus, et quatre aigus; et de même deux arêtes latérales aiguës et les deux autres obtuses.

Sa densité est 1,552.

La lumière est sans action sur lui, et ne l'altère pas dans sa composition.

L'acide succinique est optiquement inactif.

L'acide succinique exerce-t-il une action sur les rayons lumineux; ou, pour plus de précision, est-il doué du pouvoir rotatoire comme l'asparagine, l'acide malique et l'acide tartrique? Entre ces corps et l'acide succinique, il y a d'étroits liens : ils le produisent par réduction, et sont régénérés par oxydation. Biot avait reconnu depuis longtemps les propriétés optiques de l'acide tartrique, et constaté qu'il dévie à droite la lumière polarisée. M. Pasteur montra que Biot n'avait vu qu'une partie de la vérité, et qu'il existe un autre acide tartrique, lévogyre, identique avec l'acide dextrogyre par sa composition et par ses caractères essentiels; il prouva que ces deux acides se neutralisaient l'un par l'autre, c'est-à-dire que, séparément actifs en sens opposé, réunis par parties égales, ils ne déviaient plus le plan de polarisation : l'acide tartrique extrait de certains raisins, étant constitué par un mélange de cristaux des deux ordres, était optiquement inactif, ou si on le veut, neutre par compensation. Enfin, il trouva un quatrième acide tartrique, inactif, comme le précédent; mais non dédoublable

en acide droit et en acide gauche. Quand MM. Perkin et Duppa eurent opéré la synthèse totale de l'acide tartrique, par l'intermédiaire de l'acide succinique bibromé, le problème se compliqua singulièrement. Fallait-il attribuer aussi le pouvoir rotatoire à l'acide tartrique de synthèse? C'était admettre la formation d'un corps actif, à l'aide d'un composé optiquement inactif, en dehors de toute force vitale, par une réaction de laboratoire. M. Pasteur étudia l'acide tartrique de synthèse : il vit qu'il était constitué par des cristaux neutres, mais non pas neutres par nature, mais neutres, comme l'acide paratartrique ou racémique, par compensation, c'est-à-dire pouvant se dédoubler en acide dextrogyre et en acide lévogyre.

Cette découverte inattendue l'étonna singulièrement. L'acide succinique, notamment l'acide de MM. Perkin et Duppa, était-il réellement inactif? N'était-ce pas également un corps neutre par compensation, et constitué par un mélange de cristaux dextrogyres et lévogyres, dont l'action sur la lumière polarisée serait très-faible et difficile à mettre en évidence? En un mot, ne peut-on admettre quatre modifications physiques de l'acide succinique :

1° Acide succinique dextrogyre.

2° Acide succinique lévogyre.

3° Acide succinique inactif par nature.

4° Acide succinique inactif par compensation?

Ce pouvoir rotatoire de l'acide succinique ne fut pas démontré. Quant à la théorie qui s'oppose à la transformation d'un corps inactif par nature, en corps dextrogyre ou lévogyre; M. Jungfleisch en a fait justice, en démontrant ces deux points :

1° L'acide succinique de synthèse et l'acide ordinaire donnent un acide tartrique identique formé par un mélange d'acide paratartrique, et d'acide naturellement inactif.

2° Sous l'influence de la chaleur, en vase clos, l'acide

tartrique inactif par nature se convertit en acide inactif par par compensation.

Action de la chaleur.

Donc, il n'y a qu'un seul acide succinique, et cet acide est optiquement inactif, de même qu'il est inaltérable à la lumière. Il n'est pas de même absolument inattaquable par la chaleur, qui exerce sur lui une action différente, selon qu'on opère sous la pression atmosphérique normale, ou en vase clos.

1° *Sous la pression normale.* — Solide à la température ordinaire, l'acide succinique résiste sans altération à la température de 100°, et même de 125°. Mais, exposé longtemps à une température plus élevée, de 130° à 140°, il commence à perdre une partie de son eau de constitution, son eau basique, en quantité variable, et se sublime partiellement, surtout s'il est chauffé brusquement. Au contraire, soumis à une élévation graduelle de température, il atteint, sans se modifier, son point de fusion : 180°.

A la température de 255°, suivant la plupart des auteurs, 245° suivant Millon, il bout et se sublime totalement. Il est volatilisable ; mais il n'est pas volatil, c'est-à-dire qu'il n'émet pas de vapeurs à la température ordinaire, ainsi que Frédéric Hoffmann le remarquait déjà au siècle dernier. Au-delà de cette température, il se dédouble en anhydride et en eau.

L'interprétation de ces phénomènes, décrits pour la première fois par d'Arcet, a soulevé, comme on le verra, de vives discussions, lorsqu'il s'agit de déterminer la constitution et la basicité de l'acide succinique. Sa densité de vapeur obtenue par expérience est 3,447, le calcul donne le nombre 3,376.

2° *En vase clos*, — à l'état sec il subit, sous l'influence

de la chaleur, une légère altération, ainsi que l'ont établi MM. Berthelot et Péan de Saint-Gilles. Chauffé pendant 24 heures dans un tube scellé à la lampe, à la température de 200°, il produit un certain dégagement gazeux, et dépose quelques flocons bruns qui deviennent surtout visibles quand on a dissout la matière dans l'eau. Dans ces conditions 7 0/0 d'acide sont décomposés.

Au contraire, en présence de l'eau, l'acide succinique devient plus stable. Ces savants l'ont démontré par deux expériences :

1° A 100 gr. d'acide succinique, ils ajoutèrent 15 gr. d'eau, soit environ deux équivalents, scellèrent le tube à la lampe, et le portèrent à la température de 210°. Au bout de 28 heures, ils retrouvèrent le même poids d'acide inaltéré;

2· Reprenant un nouveau poids d'acide, ils y ajoutèrent un peu plus de la moitié de son poids d'eau, et le maintinrent pendant 46 heures à la température de 180°. L'acide ne subit pas la moindre modification.

Solubilité de l'Acide succinique.

Ainsi la présence de l'eau communique à l'acide succinique de la fixité, loin de le décomposer. L'eau n'agit sur lui que comme dissolvant. Mais ici il y a désaccord entre les savants.

Suivant M. Berthelot, les acides bibasiques sont plus solubles dans l'eau et moins solubles dans l'alcool et l'éther que les acides monobasiques qui renferment le même nombre d'équivalents de carbone. Or l'acide butyrique qui, dans la série monobasique correspond à l'acide succinique dans la série bibasique, est soluble, en toute proportion, dans l'eau comme dans l'éther. L'acide succinique, il est vrai, est moins soluble que l'acide butyrique dans l'alcool et l'éther; mais il est loin d'être aussi soluble dans l'eau. A

cet égard, si l'on s'en rapporte aux chimistes les plus autorisés, il règne une grande incertitude.

Suivant Pott (1) « *le sel volatil concret du succin* se dissout à la vérité dans l'eau, mais il a besoin, pour cet effet, de beaucoup d'eau. Voilà pourquoi l'eau chaude convient mieux; car, pendant sa chaleur, elle dissout considérablement de ce sel. » D'après le docteur Roux, il faut 24 parties d'eau froide pour le dissoudre, et 2 parties d'eau bouillante; il en reste ainsi en dissolution plus que l'eau froide n'en pourrait contenir : par le refroidissement, la plus grande partie du sel se dépose. Aussi, pour purifier ce corps, c'est avec raison qu'on recommande la méthode des cristallisations successoires. Ces chiffres furent adoptés par Lavoisier, Klaproth et Wolff, Gay-Lussac, Gaultier de Claubry, Berzélius, Mitscherlich et les pharmacopées étrangères. Mais en 1823, Lecanu et Serbat, voulant distinguer l'acide succinique de l'acide benzoïque, se fondèrent sur leur solubilité différente dans l'eau. L'acide benzoïque est à peine soluble dans l'eau, tandis que « 100 parties d'eau à 16° dissolvent 20 parties, et à 100°, 46 parties environ d'acide succinique (1). »

Cette assertion fut répétée par MM. Dumas, Liebig, Gehrardt, Regnault, Malaguti, Wurtz et Berthelot. Il est douteux que les savants étrangers contemporains l'aient tous également adoptée. M. Noeldecke, pour démontrer que, par sa méthode synthétique, il a véritablement obtenu l'acide succinique, examine ses propriétés: « L'acide ainsi obtenu, dit-il, fond à 180°, se sublime facilement.— 100 p. d'eau à 18° dissolvent 5 p. 94 (2). »

Ce chiffre diffère à peine de celui qu'obtint dans ces derniers temps, M. Bourgoin, lorsque, pour comparer les propriétés de l'acide succinique à celle de ses dérivés bromés,

(1) *Dissertations chimiques.* t. IV, p. 240.
(1) *Journal de Pharmacie et de Chimie*, t. IX, p. 80.
(2) *Annales de Physique et de Chimie*, 4e série, t. XVII. p. 170.

il voulut en déterminer exactement la solubilité dans l'eau. Ce savant obtint les résultats suivants:

Table de solubilité de l'acide succinique dans l'eau à diverses températures :

Températures :	Quantité d'acide dissoute dans 100 parties d'eau :
0°	2,88
8° 5	4,22
14° 5	5,14
17° 5	5,74
27°	8.44
35° 5	12,29
40° 5	15,37
48°	20.28

Au-dessus de 50°, la solubilité croît rapidement avec la température. Ainsi 100 parties d'eau à 78°, contiennent environ 60 p. d'acide et à l'ébullition 120 parties.

Les expériences de M. Bourgoin ne laissent aucun doute sur la question. L'erreur de Lecanu et Serbat est inexplicable.

L'acide succinique est moins soluble dans l'alcool que dans l'eau. A froid, il se dissout à peine; il faut 15 parties d'alcool bouillant pour dissoudre 10 parties d'acide.

Il est encore moins soluble dans l'éther.

L'essence de térébenthine le dissout bien à chaud : par le refroidissement, il se prend en masse cristalline.

II. — PROPRIÉTÉS CHIMIQUES.

Ces différents dissolvants n'exercent aucune action chimique sur l'acide succinique. Il en est de même de la Lumière et de la Chaleur, mais non pas de l'Électricité. Soumis à l'action du courant, l'acide succinique se comporte comme les acides minéraux, et se décompose en

majeure partie. Mais il y a une différence : une très-petite quantité est brûlée par l'oxygène naissant. L'étude approfondie de ces phénomènes est due à M. Bourgoin. Les belles expériences de ce savant sur l'électrolyse de l'acide succinique et de ses sels ont une importance fondamentale. Il sera nécessaire de les décrire et d'y insister, pour établir la véritable constitution de ce corps. Il suffit ici de les indiquer et de noter l'oxydation partielle qui résulte de cette décomposition par le courant.

Oxydation.

En effet, l'acide succinique est difficilement oxydable, beaucoup moins que ses deux homologues inférieurs : l'acide malonique $C^6 H^4 O^8$, et l'acide oxalique, $C^4 H^2 O^8$.

Il est inaltérable à l'air, et résiste à des oxydants énergiques : le chlore, la solution aqueuse d'acide chromique et l'acide nitrique, même concentré et bouillant. Mais, suivant Trommsdorff, sous la double influence de l'acide sulfurique et du protoxyde de manganèse, il produit de l'acide acétique,

Si l'on porte à l'ébullition une solution de permanganate de potasse parfaitement neutre, et qu'on y ajoute de l'acide sulfurique, le caméléon violet est bientôt réduit. En présence de l'acide sulfurique, la réduction s'opère également à 100°. En présence d'une grande quantité de potasse, M. Berthelot a observé, déjà au bout de deux heures, une production très-notable d'acide oxalique.

Quant aux produits de l'oxydation progressive de l'acide succinique, c'est-à-dire l'acide malique et l'acide tartrique, ils s'obtiennent, non pas directement, mais par l'intermédiaire des acides bromés.

Ces acides résultent de l'action directe du brome sur l'acide succinique en vase clos, action toute exception-

nelle et très-différente de celle que cet élément exerce sur les autres corps organiques. En général, dans ces corps, quand on n'opère pas en présence de l'eau, il se substitue à l'hydrogène, équivalent pour équivalent : si l'eau peut intervenir dans la réaction, la substance organique s'oxyde, et il y a formation d'acide bromhydrique. L'acide succinique, au contraire, sous l'influence simultanée du brome et de l'eau, produit des dérivés de substitution qui varient suivant les quantités respectives des deux corps qui réagissent, et surtout suivant la proportion d'eau qui intervient. Ces phénomènes étudiés par MM. Kékulé, Perkin et Duppa, et Bourgoin, seront présentés dans leur ensemble au chapitre suivant.

On n'a pas encore étudié comparativement l'action des autres halogènes, le chlore et l'iode, sur l'acide succinique en vase clos.

Quant aux autres métalloïdes : soufre, phosphore et carbone, ils n'exercent aucune influence.

Réduction par l'hydrogène.

Il n'en est pas de même de l'hydrogène, au moins quand il est à l'état naissant. Dans des conditions toutes spéciales, cet élément réduit l'acide succinique. Si, pour obtenir ce gaz à cet état naissant, on fait bouillir de l'acide succinique avec du zinc granulé, ou que l'on traite cet acide ou un succinate alcalin par l'amalgame de sodium, suivant M. Claus, on ne peut nullement l'altérer. Au contraire, M. Church, dans d'autres circonstances, l'a transformé par cette action réductrice en acide butylactique $C^8 H^8 O^6$, mais il n'a pu produire l'acide butyloxylique ou butyrique $C^8 H^8 O^4$.

C'est M. Berthelot qui effectua nettement cette réduction (1867). Il montra que l'acide succinique, plus stable

que les acides oxalique et malonique, en présence des agents oxydants, résiste également beaucoup plus que ces homologues aux agents réducteurs. Pour le décomposer, il faut le porter à la température de 275°, et le traiter par le gaz iodhydrique. Alors, il se change, comme l'acide butyrique, en hydrure de butylène, d'après l'équation :

$$(C^8 H^6 O^8 + 12 (HI) = C^8 H^{10} + 4 (H^2 O^2) + 6 (I^2)$$

On peut admettre ainsi qu'il s'est d'abord transformé en acide butyrique ; et que l'acide butyrique à son tour, par un excès de réactif, a été réduit en butylène. La réaction s'exécuterait en deux temps.

1° $C^8 H^6 O^8 + 6 (HI) = C^8 H^8 O^4 + 2 (H^2 O^2) + 3 (I^2)$
2° $C^8 H^8 O^4 + 6 (HI) = C^8 H^{10} + 2 (H^2 O^2, + 3 (I^2)$

Telle est l'action de l'acide iodhydrique.

Action des Acides.

Quand aux autres hydracides, les acides bromhydrique· chlorhydrique, sulfhydrique, et de même l'acide nitrique et l'acide sulfurique, ils n'altèrent pas l'acide succinique, Toutefois, pour l'acide sulfurique, il faut faire une restriction.

Acide Sulfosuccinique.

Quand on fait passer des vapeurs d'anhydride sulfurique sur des cristaux bien secs d'acide succinique pur, dans un ballon entouré d'un mélange réfrigérant, ces vapeurs sont absorbées, et les cristaux se convertissent en une masse brune, transparente et visqueuse. Dans cette opération, il ne se forme pas de gaz acide sulfureux. Mais, si l'acide n'est pas pur, s'il contient notamment de l'huile

12

empyreumatique, l'anhydride sulfurique est réduit en acide sulfureux. La combinaison n'est pas immédiate; et, si l'on verse aussitôt de l'eau froide sur cette masse, la plus grande partie de l'acide succinique s'en sépare, sans avoir subi d'altération, et l'anhydride se convertit en acide sulfurique monohydraté. Si, au contraire, on porte cette masse au bain-marie, en la maintenant pendant 15 à 24 heures entre + 50° et + 80°, et laissant libre accès à l'humidité atmosphérique, les deux acides s'unissent intimement, et ne se séparent plus, par une nouvelle affusion d'eau.

La combinaison ainsi obtenue est un acide mixte, l'acide sulfosuccinique.

Pour le purifier on le dissout dans l'eau, et, afin d'enlever l'excès d'acide sulfurique, on ajoute du carbonate de plomb, tant que la solution, additionnée d'un peu d'acide chlorhydrique, précipite le chlorure de barium. On filtre, et on précipite la liqueur par l'acétate de plomb neutre. Le sulfosuccinate de plomb se dépose, par rapprochement des liqueurs. On le recueille, on le lave et on le sèche à l'étuve, puis on le délaie dans l'eau et on le décompose par un courant d'acide sulfhydrique, qui précipite le plomb. La liqueur filtrée retient en solution l'acide sulfosuccinique; évaporée dans le vide en consistance sirupeuse, elle laisse des cristaux mamelonnés, verruqueux mous et déliquescents, de saveur très-acide, solubles dans l'eau et dans l'alcool, mais sans répandre de vapeurs irritantes comme l'acide succinique, et laissant un résidu charbonneux difficile à brûler.

Cet acide sulfosuccinique est constitué par l'union de l'anhydride sulfurique et de l'acide succinique cristallisé, à équivalents égaux, et Millon le représente par la formule :

$$C^8 H^6 O^8 S^2 O^6$$

Fehling, qui l'a découvert, le regarde comme quadribasique, parce qu'il forme quatre sels plombiques. Mais tous les sels neutres de plomb ont la propriété de dissoudre un équivalent de protoxyde de plomb, et le prétendu sel quadriplombique de Fehling n'est sans doute qu'un sous-sel comparable au sous-acétate de plomb. L'acide sulfosuccinique n'est tout au plus que tribasique. Au reste, Fehling n'a isolé que trois sulfosuccinates de potasse.

En résumé, l'influence des acides sur l'acide succinique est nulle, sinon dans quelques cas particuliers. Quant aux bases, elles le saturent et forment avec lui des sels dont on fera plus loin une rapide revue.

Action des Alcalis.

Cependant les alcalis, dans certaines conditions, réagissent d'une manière spéciale. Liébig et Wœhler ont étudié l'action de la potasse; M. Riche, celle de la baryte.

Fondu avec un excès de potasse caustique, l'acide succinique est converti en oxalate alcalin, et produit en même temps un carbure d'hydrogène, non déterminé encore.

Lorsqu'on fait un mélange intime d'acide succinique et de baryte, une vive réaction se manifeste instantanément, avec tant de violence que la majeure partie de l'acide se volatilise et échappe ainsi à l'attaque. Si, pour modérer la réaction, on mêle à la baryte un poids de sable égal au sien, une portion notable de l'acide se sublime encore et est ainsi soustraite à l'influence de la terre alcaline. Toutefois les gaz qui se produisent alors se dégagent avec assez de lenteur pour qu'on puisse les diriger dans un flacon rempli de brome, puis les recueillir sur l'eau. Une partie de ces gaz est absorbée par le brome qui dissout l'éthylène et ses homologues. Les autres hydrocarbures, re-

cueillis sur l'eau n'ont pas été analysés. Mais M. Riche a étudié également l'action de la baryte sur des homologues de l'acide succinique : l'acide sébacique et l'acide subérique. Cette action se traduit par des phénomènes semblables, et produit deux carbures homologues :

$$C^{12} H^{14} C^{16} H^{18}$$

appartenant à la classe des carbures saturés, mais non pas identique avec les hydrures d'hexylène et d'octylène, leurs isomères. Il en est probablement de même pour l'acide succinique et les hydrocarbures qu'il forme, sous l'in- l'influence de la baryte caustique, appartiennent, apparemment à cette famille parallèle à la famille des carbures forméniques.

L'acide succinique agit encore sur les sels métalliques proprement dits en donnant naissance à des précipités caractéristiques; il forme aussi des éthers et des amides.

Enfin par certains agents d'hydratation, il est transformé en anhydride, mais il convient de renvoyer l'étude de ces phénomènes à d'autres parties de ce travail.

CHAPITRE V

ACTION SPÉCIALE DU BROME
MÉTAMORPHOSES DE L'ACIDE SUCCINIQUE.

Le chlore, le brome et l'iode, agissant sur les substances organiques, leur impriment deux modifications d'ordre différent :

1° Ils leur enlèvent de l'hydrogène ;

2° Ils s'y combinent.

Tantôt l'une ou l'autre de ces modifications se produit isolément. — C'est ainsi que se forme d'abord l'aldéhyde, lorsqu'on fait réagir le chlore sur l'alcool :

$$C^4 H^6 O^2 + Cl^2 = C^4 H^4 O^2 + 2 (H Cl)$$

C'est ainsi, d'autre part, que le chlore se combine directement à un volume égal d'éthylène, pour former la liqueur de Hollandais : $C^4 H^4 Cl^2$:

$$C^4 H^4 + Cl^2 = C^4 H^4 Cl^2$$

Tantôt ces deux modifications sont simultanées : le corps organique, en perdant de l'hydrogène, gagne un volume égal de chlore de brome ou d'iode, il y a substitution. — C'est ainsi que le chlore, continuant à réagir, fournit les composés

$$C^4 H^3 Cl O^2 ; — C^4 H^2 Cl^2 O^2 ; — C^4 H Cl^3 O^2$$

aldéhydes monochloré, dichloré, trichloré (chloral) ; — et d'autre part :

$$C^4 H^3 (Cl) Cl^2 ; — C^4 H^2 (Cl^2) Cl^2 ; — C^4 H (Cl^3) Cl^2 ; — C^4 Cl^4 Cl^2$$

chlorures d'éthylène monochloré, dichloré, trichloré, quadrichloré.

De même l'acide acétique $C^4H^4O^4$ donne naissance à trois dérivés chlorés par substitution.

$C^4\ H^3\ Cl\ O^4$ Acide monochloracétique.
$C^4\ H^2\ Cl^2\ O^4$ Acide dichloracétique.
$C^4\ H\ Cl^3\ O^4$ Acide trichloracétique.

C'est après avoir découvert cet acide acétique trichloré que M. Dumas imagina la théorie des substitutions.

MM. Perkin et Duppa obtinrent de même l'acide monobromacétique.

Bientôt, par l'intermédiaire de ces dérivés substitués, les chimistes cherchèrent à oxyder indirectement les acides organiques, c'est-à-dire à démontrer les rapports intimes qui existent entre les acides qui contiennent dans leur molécule le même nombre d'atome de carbone et d'hydrogène, et ne diffèrent les uns des autres que par le degré d'oxydation. En 1858, M. Kékulé fit connaître le premier fait de ce genre et transforma l'acide acétique $C^4H^4O^4$ en acide glycolique $C^4H^4O^6$, par l'intermédiaire de l'acide monochloracétique de Leblanc $C^4\ H^3\ Cl\ O^4$; et, presque en même temps, sans avoir connaissance de cette découverte, MM. Perkin et Duppa opérèrent la même transformation, en partant de leur acide monobromacétique.

Les réactions inverses, c'est-à-dire la réduction des acides organiques en acides moins oxygénés furent bientôt tentées. Dès 1859, M. Ulrich transforma l'acide lactique $C^6H^6O^6$ en acide propionique $C^6H^6O^4$, par l'hydrogène naissant; et l'année suivante, M. Lautmann obtint le même résultat par l'acide iodhydrique.

A la même époque, MM. Dessaignes et Schmitt transformaient les acides malique et tartrique en acide succinique; MM. Perkin et Duppa démontraient que réciproquement l'acide succinique peut régénérer l'acide tartrique par oxy-



dation indirecte, c'est-à-dire par l'intermédiaire de l'acide bibromé.

Pour obtenir cet acide bibromosuccinique, ces savants préparèrent d'abord le *chlorure de succinyle* $C^8H^4O^4\,Cl^2$.

Puis, par l'intervention du brome, ils le convertirent en chlorure de bibromosuccinyle $C^8H^2Br^2O^4Cl^2$. Ce composé, traité par l'eau, se dédoubla en acide bibromosuccinique et acide chlorhydrique, d'après l'équation :

$$\underbrace{C^8\,H^2\,Br^2\,O^4,\,Cl^2}_{\text{Chlorure de bibromosuccinyle}} + 2\,(H^2\,O^2) = \underbrace{C^8\,H^4\,Br^2\,O^8}_{\text{Acide succinique bibromé.}} + 2\,(H\,Cl)$$

Cette méthode était très-ingénieuse, mais très-longue, et ne permettait pas d'ailleurs d'obtenir l'acide monobromé, intermédiaire par lequel il faut passer pour obtenir l'acide malique.

M. Kékulé chercha une méthode plus simple. Il essaya d'abord de faire agir directement le brome sur l'acide succinique, mais ne put obtenir de résultats bien nets. Il ne réussit pas mieux, en appliquant la méthode par laquelle M. Péligot avait obtenu l'acide benzoïque monobromé $C^{14}H^5BrO^4$, en attaquant par le brome le sel argentique. Il introduisit le brome, à l'aide d'un tube à entonnoir, sur du succinate d'argent contenu dans un flacon; puis boucha hermétiquement le flacon, agita vivement pour faciliter l'action. Elle commença à la température ordinaire : le succinate d'argent fut décomposé, et tout l'argent fut absorbé par le brome pour former du bromure d'argent; mais le brome en excès ne réagit pas sur l'acide succinique régénéré.

Après ces deux essais infructueux, M. Kékulé fit une troisième tentative qui cette fois réussit. Par l'action directe du brome sec sur l'acide succinique également privé d'eau, il n'avait obtenu rien de précis. Il se demanda s'il en serait de même, en présence de l'eau. Comme le chlore,

le brome, agissant sur les corps organiques en présence de l'eau, fournit en général des dérivés d'oxydation, sans produire de substitutions. Mais l'action du brome sur l'acide succinique est toute spéciale : il y a substitution et non oxydation ; et il semble que ce soit cette proportion d'eau intervenant dans la réaction qui seule détermine, dans ces conditions, la substitution d'un ou deux équivalents de brome à l'hydrogène, c'est-à-dire la ford'acide succinique monobromé ou bibromé. Si l'eau est en petite quantité, alors même que les deux corps qui réagissent sont employés dans des proportions convenables pour constituer l'acide monobromé, c'est toujours l'acide bibromé qui se forme. Au contraire en présence d'une quantité d'eau plus considérable, on obtient toujours l'acide monobromé, quelles que soient les quantités respectives de brome et d'acide qui réagissent.

Acide succinique monobromé

Pour préparer l'acide succinique monobromé, d'aprè le procédé de M. Kékulé, on prend des tubes de verre très-épais et d'un volume tel que le mélage occupe à peine le tiers de leur capacité, et on y introduit successivement :

Acide succinique....................	20 gr.
Brome.............................	11 gr.
Eau distillée.......................	30 gr.

Il est important, ainsi que le fait observer M. Bourgoin, d'opérer avec du brome tout-à-fait exempt d'iode, de chlore et de vapeurs nitreuses, et de l'acide succinique également très-pur et parfaitement cristallisé. On scelle les tubes à la lampe et on les porte à la températura de 180°, au bain de sable. Le mélange se décolore et tout le brome est absorbé. Au bout d'une heure, on trouve dans les tubes des cristaux bruns d'acide succinique monobromé.

La pression est considérable et, à l'ouverture, il s'échappe en abondance un gaz qui contient beaucoup d'acide carbonique.

Pour purifier l'acide monobromé, on le lave dans le tube même où il s'est produit et dont on a ouvert la pointe effilée, , pour le disposer en forme d'allonge, avec très-peu d'eau distillée; puis on le dissout dans l'eau bouillante, en y ajoutant un peu de charbon animal lavé; puis on filtre cette liqueur bouillante. Par refroidissement, elle dépose des cristaux incolores, donton obtient une nouvelle quantité en évaporant lentementles eaux mères. Ces cristaux analysés correspondent exactement à la formule $C^4H^5BrO^4$.

Il est essentiel :

1° d'opérer à la t^e de 180°;

2° d'employer une quantité d'eau assez considérable.

Dans une autre expérience, M. Kékulé, au lieu de 30 gr. d'eau n'en a pris que 10 gr., et a opéré à la t^e de 130°, au lieu de chauffer le mélange à 180° : les proportions de brome et d'acide étant d'ailleurs égales. Dans ces conditions, le brome a entièrement disparu, et bientôt il s'est formé dans les tubes deux sortes de cristaux : à la partie supérieure, de gros cristaux presque blancs : c'était l'acide succinique non attaqué; à la partie supérieure, de petits cristaux brunâtres : c'était l'acide bibromé. Il n'y avait pas trace d'acide monobromé.

Acide succinique bibromé.

Pour obtenir l'acide succinique bibromé, M. Kékulé proposa les proportions suivantes :

Acide succinique....................	12 gr.
Brome..............................	33 gr. ou 11^cc.
Eau................................	12 gr.

Mais, d'après M. Bourgoin, voici quelles sont les plus convenables :

Acide succinique......................	10 gr. 91
Brome.............................	30 gr. ou 10^{cc}.
Eau...............................	10 gr.

On introduit de même ces substances dans des tubes de verre épais qu'on scelle à la lampe et qu'on porte au bain d'huile. La réaction commence à 100°, mais elle est lente. Elle s'effectue plus facilement à 150° et même à 180°; toutefois, M. Bourgoin recommande de ne pas atteindre cette température de 180°, qui est celle où fond l'acide succinique, sous la pression normale et de maintenir la t^e de 165° et M. Jungfleisch a observé que la réaction peut s'effectuer vers 130° en opérant dans des tubes placés horizontalement. Après une heure, on obtient un produit solide, ordinairement : toute la masse s'est transformée en petits cristaux grisâtres.

Suivant M. Kékulé, l'acide succinique du commerce donne un meilleur rendement que l'acide pur; mais M. Bourgoin a reconnu au contraire que, pour avoir une réaction bien définie, il est nécessaire d'opérer avec un acide succinique très-pur.

On reconnaît que l'opération a bien réussi, lorsque les eaux mères, au sein desquelles cristallise l'acide bibromosuccinique sont décolorées, ou, du moins, à peine colorées en jaune pâle.

On décante alors, on lave les cristaux dans les tubes même avec un peu d'eau, puis on les réunit dans une capsule et on y ajoute quantité suffisante d'eau distillée pour les dissoudre à l'ébullition. On prolonge quelque temps cette ébullition. Les liqueurs refroidies abandonnent du premier coup de gros cristaux bien blancs et parfaitement purs d'acide succinique bibromé. On obtient de

nouveaux cristaux, en rapprochant les eaux mères à basse température. Cet acide, moins soluble que l'acide monobromé, est représenté exactement par la formule :

$$C^8 H^4 Br^2 O^8.$$

Découvertes de M. Bourgoin : Acide succinique tribromé.

Les conditions de cette production de l'acide bibromé étant établies avec exactitude, M. Bourgoin voulut voir si l'acide succinique ne pouvait véritablement donner que que deux dérivés substitués. M. Kékulé, en chauffant ce corps avec de l'eau et un excès de brome, l'avait dédoublé en bromoforme, acide carbonique, oxyde de carbone et acide bromhydrique, d'après l'équation :

$$C^8 H^4 Br^2 O^8 + 2 (H^2 O^2) = C^2 HBr^3 + 3 (C^2 O^4) + 7 (HBr)$$

Mais la formation du bromoforme est douteuse, d'après les résultats qui vont suivre.

Opérant avec précision, M. Bourgoin put isoler l'acide tribromosuccinique. Il prit :

Acide bibromosuccinique..............	7cc.
Brome............................	3cc.
Eau..............................	30cc.

Il faut chauffer ce mélange dans des limites très-restreintes, à 102-103° pendant une vingtaine d'heures. — Il reste au fond des tubes un produit solide qui est un acide bibromosuccinique et d'hydrure d'éthylène tétrabromé, tandis que l'eau-mère renferme un mélange d'acide tribromosuccinique et d'acide bibromomaléïque. L'acide tribromé, étant moins soluble que ce dernier, se dépose après une légère concentration. L'expérience est délicate, parce que l'on se trouve ici en présence d'une double difficulté : si on ne chauffe pas assez, l'acide bibromosuccinique n'est

pas attaqué complètement; si on chauffe trop, l'acide tribromé se transforme en acide tribromomaléïque.

$$C^8 H^3 Br^3 O^8 — H Br = C^8 H^2 Br^2 O^8.$$

Lorsque l'on attaque l'acide bibromosuccinique par quatre molécules de brome, et que l'on chauffe suffisamment, on obtient cette fois un corps nouveau que M. Bourgoin a désigné sous le nom d'hydrure d'éthylène tétrabromé : $C^4H^2Br^4$.

Ce corps qui distille vers 206° est en beaux cristaux incolores, aromatiques, d'une saveur chaude rappelant celle du chloroforme. Il est isomérique avec le perbromure d'acétylène : on peut s'expliquer sa formation en admettant qu'il provient du dédoublement d'un acide tétrabromosuccinique, d'après l'équation suivante :

$$C^8 H^2 Br^4 O^8 = 2 (C^2 O^4) + C^4 H^2 Br^4.$$

Quelles conclusions tirer de ces expériences?

1° Ainsi que l'ont établi les beaux travaux de MM. Perkin et Duppa, Kékulé et Bourgoin, le brome, réagissant sur l'acide succinique, en vase clos, en présence de l'eau peut donner naissance. suivant la température et la quantité d'eau qui intervient, à trois dérivés par substitution :

Acide monobromosuccinique..	$C^8 H^5 Br O^8$ (Kékulé).
Acide bibromosuccinique.....	$C^8 H^4 Br^2 O^8$ (Kékulé).
Acide tribromosuccinique....	$C^8 H^3 Br^3 O^8$ (Bourgoin).

2° La stabilité de ces dérivés décroît suivant la proportion de brome qu'ils renferment : l'acide monobromé, l'acide bibromé et l'acide tribromé ont été nettement déterminés avec précision.

Il ne reste à caractériser que l'acide tétrabromé, dont M. Bourgoin a seulement observé les produits de dédoublement.

Produits secondaires de l'action du Brome : Acides maléiques bromés.

Des dérivés de substitution, tels sont les produits essentiels de l'action du brome sur l'acide succinique : ces produits ne sont pas les seuls. Ils en est d'autres, accessoires, il est vrai, bien qu'ils se forment en quantité notable, et ne soient pas sans importance théorique. Parmi eux, M. Kékulé, en préparant l'acide dibromosuccinique, a reconnu trois dérivés bromés de l'acide maléique $C^8H^4O^8$. corps isomère de l'acide fumarique et comme lui, offrant avec l'acide succinique le même rapport que l'aldéhyde avec l'alcool.

Ces trois acides, étant plus solubles dans l'eau, restent dans les liqueurs qui surnagent les cristaux d'acide dibromosuccinique.

Si l'on rapproche ces liqueurs, chacun d'eux se sépare tour à tour, et on peut les isoler par des cristallisations successives. On obtient d'abord deux corps répondant à la formule $C^8 H^3 Br O^8$, isomères des acides monobromomaléique et isobromomaléique, et désignés par M. Kékulé sous les noms d'acides métabromomaléique et parabromomaléique. Les dernières eaux-mères doivent être concentrées dans une cornue : elles dégagent de l'acide bromhydrique, et fournissent de l'acide dibromomaléique, qui est volatil. Cette solution étant amenée en consistance sirupeuse, on achève de l'évaporer sous une cloche, en présence de fragments de chaux caustique et d'acide sulfurique concentré. On obtient ainsi des cristaux d'acide maléique bibromé. (1)

(1) Sous ces noms d'acide maléique monobromé et bibromé, ou acide monobromomaléique et bibromomaléique, à l'exemple de MM. Bourgoin et Kékulé, je désigne exclusivement les dérivés de substitution. Quant aux dérivés d'addition, on verra plus loin qu'ils doivent être considérés comme identiques ou isomériques avec les acides succiniques bromés. Il faut donc, par

De cette expérience, il résulte qu'on connaît maintenant un acide maléique bibromé et quatre acides maléiques monobromés. $C^8 H^3 Br O^8$ — Trois d'entre eux forment des sels d'argent stables : seul, l'isobromomaléate d'argent est facilement décomposable. Obtiendra-t-on de même des acides succiniques tribromés et tétrabromés, plus stables que les acides déjà connus ?

Comment expliquer que ces quatre·dérivés isomériques du même corps soient simplement isomériques et non pas identiques ?

Suivant M. Kékulé, l'acide monobromomaléique proprement dit procède de l'acide succinique bibromé par élimination d'acide bromhydrique:

$$C^8 H^4 Br^2 O^8 - H Br = C^8 H^3 Br O^8.$$

De même, l'acide isomonobromomaléique procède de l'acide isodibromosuccinique.

Quant aux deux autres isomères, il admet qu'ils dérivent de l'acide malique monobromé, par élimination de 2 équivalents d'eau :

$$\underbrace{C^8 H^5 Br O^{10}}_{\text{Acide monobromalique}} - H^2 O^2 = C^8 H^3 Br O^8,$$

cet acide malique monobromé résultant lui-même de la fixation de 2 équivalents d'eau sur l'acide succinique bibromé :

$$\underbrace{C^8 H^6 O^{10}}_{\text{Acide malique.}} = C^8 H^4 O^{10} + H^2 O^2;$$

de même que leurs homologues, également isomères entre eux, les acides itaconique, citraconique, mésaconique

leur dénomination, les rattacher à l'acide succinique. M. Cahours (1) qui n'a pas adopté cette distinction dit que l'acide maléique bibromé et l'acide succinique bibromé sont identiques, se dédoublant tous deux par la potasse en acide tartrique et en bromure alcalin. Il importe d'éviter une telle confusion dans les termes, il pourrait en résulter de graves erreurs scientifiques.

(1) *Bulletin de la Société chimique*, 1862, p. 183.

sont issus de l'acide citrique, par l'intermédiaire de l'acide aconitique, en perdant successivement 2 équivalents d'eau, puis 2 équivalents d'acide cacbonique.

1° $\underbrace{C^{12} H^8 O^{14}}_{\text{Acide citrique.}} - H^2 O^2 = \underbrace{C^{12} H^6 O^{12}}_{\text{Acide aconitique.}}$

2° $\underbrace{C^{12} H^6 O^{12}}_{\text{Acide aconitique.}} - C^2 O^4 = \underbrace{C^{10} H^6 O^8}_{\text{Acide citraconique ou isomère.}}$

Ces acides $C^{10} H^6 O^8$ étant à l'acide pyrotartrique $C^{10} H^8 O^8$ ce que leur homologue inférieur, $C^8 H^4 O^8$, est à l'acide succinique homologue inférieur de l'acide pyrotartrique.

Transformation des Acides fumarique et maléique, ou acides succiniques monobromé et bibromé.

L'acide succinique est un composé complet ; ces acides fumarique et maléique sont incomplets. — En effet, l'acide succinique peut-être considéré comme l'hydrure de butylène $C^8 H^{10}$, carbure saturé, dans lequel à 4 équivalents d'hydrogène H^4 se serait substitué un volume égal d'oxygène O^8. Dans les acides fumarique et maléique, au contraire, toutes les affinités du carbone ne sont pas satisfaites ; et pour être complets, ils doivent absorber 4 volumes d'hydrogène, de chlore, de brome, d'iode ou d'acide chlorhydrique, bromhydrique, iodhydrique etc., c'est-à-dire fixer sur leur molécule H^2, Cl^2, Br^2, ou HCl, H Br, HI. Tandis que l'acide succinique ne peut s'unir à ces corps, hydrogène, chlore, brome etc., que par substitution, c'est-à-dire en perdant de ses propres éléments un volume égal à celui des éléments nouveaux qu'il s'assimile ; les acides maléique et fumarique peuvent fournir avec ces corps de simples composés d'addition.

Traités par l'acide bromhydrique, ils s'y combinent en formant l'acide succinique nonobromé :

$$C^8 H^4 O^8 + H Br = C^8 H^5 Br O^8.$$

Sous l'action du brome lui-même, ils produisent l'acide bibromé :

$$C^8\,H^4\,O^8 + Br^2 = C^8\,H^4\,Br^2\,O^8.$$

Enfin, par l'hydrogène naissant (fermentation,—amalgame de sodium), ils régénèrent l'acide succinique lui-même :

$$C^8\,H^4\,O^8 + H^2 = C^8\,H^6\,O^8.$$

Toutefois, d'après M. Kékulé, l'acide maléique et l'acide fumarique, sous l'influence de ces réactifs donnent avec le brome des dérivés non pas identiques, mais simplement isomériques, comme ils le sont eux-mêmes : De l'acide fumarique sont issus les acides succiniques monobromé et bibromé véritables. — De l'acide maléique, les acides isomonobromé et isobibromé.

Pourtant, le brome, agissant sur l'acide maléique, donne bien naissance à une certaine quantité d'acide isodibromosuccinique ; mais il produit surtout l'acide bibromé ordinaire. M. Kékulé explique explique cette anomalie en admettant la conversion préalable de l'acide maléique en son isomère, l'acide fumarique, conversion facile qui se produit en présence de l'acide iodhydrique, ou de l'acide azotique faible, à l'ébullition.

Quant aux acides succiniques fournis par la fixation de l'hydrogène sur ces deux acides, on ne peut les distinguer : leur identité est évidente. Il en est de même pour les acides itaconique, citraconique, mésaconique, qui, par addition d'hydrogène, donnent tous trois l'acide pyrotartrique normal.

Entre l'acide succinique bibromé, et son isomère, la différence est profonde.

L'acide ordinaire, chauffé à sec, ne fond pas, mais se décompose complètement. Il est peu soluble dans l'eau. Sa dissolution portée à l'ébullition n'éprouve aucune alté-

ration ; et si on y ajoute de la baryte, en maintenant l'ébullition, elle dépose un sel qui cristallise en mamelons, et qui, décomposé par l'acide sulfurique, met en liberté de l'acide isobromomaléique. Son sel d'argent se dédouble en laissant un dépôt de bromure d'argent et une liqueur acide qui, saturée par l'ammoniaque, produit avec le chlorure de calcium un précipité blanc cristallin de tartrate de chaux.

L'acide isodibromosuccinique fond vers 160°; vers 180°, il se décompose en acide bromhydrique et en acide isobromomaléïque. Il est beaucoup plus soluble dans l'eau, mais il est aussi instable en solution qu'à l'état solide : qu'on fasse bouillir cette dissolution, ou même qu'on l'évapore au bain-marie, elle se décompose également en acide bromhydrique et acide isobromomaléique.

Autres modes de production des acides succiniques bromés.

On peut encore obtenir l'acide dibromosuccinique par deux méthodes différentes.

1° En décomposant par l'eau le chlorure de dibromosuccinyle.

2° En attaquant par le brôme, en présence de l'eau, l'acide phénaconique.

1° Pour préparer le chlorure de dibromosuccinyle, on fait réagir le brôme sur le chlorure de succinyle (MM. Perkin et Duppa), ou sur le chlorure de fumaryle (M. Kékulé), en vertu de l'une ou l'autre de ces équations :

$$\text{A.}\quad \underbrace{C^8 H^4 O^4 Cl^2}_{\text{Chlorure de succinyle.}} + Br^4 = 2\,(H\,Br) + \underbrace{C^8 H^2 Br^2 O^4 Cl^2.}_{\text{Chlorure de bibromosuccinyle.}}$$

$$\text{B.}\quad \underbrace{C^8 H^2 O^4 Cl^2}_{\text{Chlorure de fumaryle.}} + Br^2 = \underbrace{C^8 H^2 Br^2 O^4 Cl^2.}_{\text{Chlorure de bibromosuccinyle}}$$

C'est un liquide incolore, bouillant entre 218° et 220°, décomposé par l'eau en acide chlorhydrique et en acide dibromosuccinique, identique avec celui qui dérive de l'acide succinique directement :

$$\underbrace{C^8 H^2 Br^2 O^4, Cl^2}_{\text{Chlorure de dibromo-succinyle.}} + 2 (H^2 O^2) = 2 (H Cl) + \underbrace{C^8 H^4 Br^2 O^8}_{\text{Acide dibromosuccinique.}}$$

2° M. Carius a obtenu l'acide dibromosuccinique, en partant de l'acide phénaconique $C^{12} H^6 O^{12}$, procédant de l'acide trichlorophénomalique $C^8 H^2 Cl^3 (C^{12} H^5) O^{10}$; isomérique et peut-être identique avec l'acide aconitique, produit pyrogéné de la distillation de l'acide citrique $C^{12} H^8 O^{14}$.

Traité par le bromure en présence de l'eau, cet acide phénaconique est facilement attaqué à 100°, et donne de l'acide bibromosuccinique et simultanément, par suite d'une réaction secondaire, de l'acide isobromomaléïque et de l'acide paratartrique.

Réduit par l'acide iodhydrique, il se transforme facilement en acide succinique ordinaire.

Telles sont les principales méthodes par lesquelles on a obtenu l'acide succinique bibromé et ses isomères. Par l'action directe du brôme sur l'anhydride maléïque ; M. Kékulé a isolé l'anhydride dibromosuccinique. Cet anhydride est instable, il se décompose sous l'influence de la chaleur. Au contact de l'eau froide, il forme d'abord une masse solide, puis se dissout : sa dissolution, abandonne à l'évaporation spontanée l'acide isodibromosuccinique ; si on l'évapore à chaud, ou si l'on traite l'anhydride par l'eau bouillante, on donne lieu à un dégagement d'acide bromhydrique, et on forme un acide maléïque monobromé :

1° $C^8 H^2 Br^2 O^6 + H^2 O^2 = C^8 H^4 Br^2 O^8$

2° $C^8 H^4 Br^2 O^8 - H Br = C^8 H^3 Br O^8$

Quant à l'acide succinique monobromé, il résulte, comme on l'a vu, de l'action du brôme soit sur l'acide succinique, soit sur l'acide maléïque ou l'acide fumarique. Pour le produire, on peut encore recourir à l'élégant procédé de M. Kékulé et traiter l'acide malique par l'acide bromhydrique. La combinaison s'opère quand on chauffe en vase clos, au bain-marie, pendant 3 ou 4 jours une certaine quantité d'acide malique, avec son équivalent d'acide bromhydrique en solution saturée à froid.

La réaction terminée, on trouve les tubes remplis de petits cristaux gris mamelonnés qu'on purifie, en les faisant cristalliser, avec un peu de noir animal lavé.

Cet acide ne cristallise pas nettement : en masse, il offre l'aspect d'une croûte blanche. Il est soluble dans l'eau, l'alcool et l'éther. Il fond entre 159° et 160° : dès qu'il entre en fusion, il se décompose, en dégageant d'abord lentement, puis plus rapidement si on le chauffe davantage, du gaz bromhydrique, jusqu'à ce qu'il soit entièrement transformé en acide fumarique.

$$C^8 H^5 Br O^8 = H Br + C^8 H^4 O^8.$$

Traité par l'hydrogène naissant (amalgame de sodium), il régénère facilement l'acide succinique :

$$C^8 H^5 Br O^8 + H^2 = C^8 H^6 O^8 + H Br.$$

Chauffé avec de l'eau et de l'oxyde d'argent, il se convertit en bromure d'argent et en acide malique. En un mot, il est identique avec l'acide succinique monobromé ordinaire.

Ce procédé n'est-il pas également applicable à la production de l'acide succinique bibromé ? L'acide malique, acide à fonction complexe, joue à la fois le rôle d'acide bibasique et d'alcool monoatomique, caractère qu'on peut mettre en relief en écrivant ainsi sa formule :

$$C^8 H^4 O^8 (H^2 O^2).$$

En unissant cet acide-alcool à l'acide bromhydrique, M. Kékulé l'avait donc éthérifié, par élimination d'un égal volume de vapeur d'eau :

$$C^8 H^4 O^8 (H^2 O^2) + H Br = C^8 H^4 O^8 (H Br) + H^2 O^2.$$

L'acide tartrique est également un acide-alcool, acide également bibasique, mais alcool diatomique. On peut donc le représenter par la formule :

$$C^8 H^2 O^8 (H^2 O^2) (H^2 O^2).$$

Pour en faire un éther neutre, on substituera deux molécules de gaz bromhydrique à deux molécules de vapeur d'eau :

$$C^8H^2O^8(H^2O^2)(H^2O^2)+2(HBr)=C^8H^2O^8(HBr)(HBr)+2(H^2O^2).$$

Cette réaction n'a pas été réalisée.

En somme, on conçoit que trois méthodes principales peuvent donner les acides succiniques bromés :

1° *La méthode de substitution*, le brome prenant la place de l'hydrogène dans la molécule d'acide succinique.

2° *La méthode d'addition ;* le brome ou l'acide bromhydrique se fixant sur l'acide fumarique ou l'acide maléique.

3° *La méthode de réduction ;* par la réaction de l'acide bromhydrique sur l'acide malique et l'acide tartrique.

Conversion des acides bromés en acide malique et en acide tartrique

Quand on verse une solution d'azotate d'argent dans une solution d'acide succinique monobromé ou bibromé, il s'y forme immédiatement un précipité. Ce précipité ne conserve pas une composition définie. A peine s'est-il déposé que la liqueur qui surnage se trouble encore. L'acide bromé subit une transformation : à 2 ou 4 volumes de brome se substituent 2 ou 4 volumes d'oxygène : l'acide monobromé est converti en acide malique ; l'acide bibro-

mé, en acide tartrique. Comment expliquer cette réaction? Simplement en admettant un dédoublement immédiat de l'acide bromé et du sel d'argent.

Si l'on prend l'acide bibromé, $C^8 H^4 Br^2 O^8$, on peut supposer que la disjonction de ses éléments s'opère conformément à l'équation :

$$\underbrace{C^8 H^4 Br^2 O^8}_{\text{Acide succinique bibromé.}} = \underbrace{C^8 H^4 O^8}_{\text{Acide fumarique.}} + Br^2.$$

D'autre part, l'azotate d'argent se sépare très-simplement en oxyde d'argent et en acide azotique.

Qu'arrive-t-il alors ?

Le brome libre réagit sur une quantité équivalente d'oxyde d'argent pour donner un précipité de bromure d'argent, insoluble dans l'acide azotique. L'oxygène de la base argentique, devenu libre, se porte sur l'acide fumarique dont j'ai admis la formation préalable, et le convertit en acide tartrique qui reste en solution, neutralisé par l'oxyde d'argent non décomposé.

On peut représenter ainsi cette suite de phénomènes, réduits à leur plus simple expression :

$$C^8 H^4 Br^2 O^8 + 2 (Ag^2 O^2) = \underbrace{C^8 H^4 Ag^2 O^{12}}_{\text{Tartrate neutre d'argent.}} + 2 (Ag Br).$$

La même explication rend compte de la transformation de l'acide monobromé en acide malique :

$$C^8 H^5 Br O^8 + Ag^2 O^2 = \underbrace{C^8 H^5 Ag O^{10}}_{\text{Malate acide d'argent.}} + Ag Br.$$

Ces phénomènes, on le conçoit, ne se succèdent que lentement, et pour en favoriser le développement, il est nécessaire d'élever la température. MM. Perkin et Duppa qui, les premiers, ont converti l'acide bibromé en acide tartrique, opéraient à l'ébullition. Pensant que l'acide azotique, inutile à la réaction, la retardait en retenant l'oxyde d'argent en combinaison, M. Kékulé eut recours à l'oxyde d'argent

même : l'expérience ne fut que plus rapide et plus concluante.

L'acide étant dissout, il y ajouta peu à peu une quantité convenable d'oxyde d'argent. L'acide s'y combina rapidement, en produisant un sel blanc d'existence éphémère, se décomposant spontanément, même à froid. Il accéléra cette décomposition, en portant la liqueur à l'ébullition, filtra et recueillit un dépôt de bromure d'argent. La liqueur contenait un nouvel acide (malique ou tartrique) à l'état de sél organique. Pour l'extraire à l'état libre, il y fit passer un courant de gaz sulfhydrique. Puis, séparant par filtration le sulfure d'argent, il concentra les eaux-mères au bain-marie, jusqu'à pellicule. La liqueur refroidie abandonna une masse solide imparfaitement cristallisée, qui, redissoute dans l'eau, et saturée exactement par la baryte, fut portée à l'ébullition. Après évaporation, M. Kékulé recueillit un sel barytique insoluble dans l'eau, même à une température élevée. Après avoir dissout ce sel à la faveur d'un peu d'acide nitrique, il sépara la baryte par quantité suffisante d'acide sulfurique étendu :

M. Cahours employa la potasse au lieu de l'oxyde d'argent.

Revenant au procédé primitif de MM. Perkin et Duppa, M. Jungfleisch l'a rendu pratique par d'ingénieuses modifications.

Dans la solution d'acide bibromé exactement neutralisée avec de la soude, on ajoute un excès d'azotate d'argent, et on porte le mélange à l'ébullition. On observe un dégagement gazeux abondant. On maintient l'ébullition tant qu'il se produit. Quand il cesse, la réaction est terminée : le précipité ne contient plus que du bromure d'argent.

Alors, dans la liqueur encore chaude, on ajoute quantité suffisante d'acide chlorhydrique, pour précipiter tout l'argent qui reste en solution. On filtre et on lave le dépôt argentique.

On réunit les eaux de lavage aux eaux-mères, et on les sature d'ammoniaque. Ensuite, on y verse de l'acide acétique jusqu'à réaction franchement acide, et on les abandonne à elles-mêmes pendant 24 heures. Il se rassemble lentement un dépôt incolore et cristallin de tartrate de chaux qu'on recueille, et qu'on peut ensuite décomposer par quantité suffisante d'acide succinique étendu.

C'est par cette méthode que M. Jungfleisch a effectué la synthèse totale de l'acide tartrique.

Tels sont les produits ultimes de l'action du brome sur l'acide succinique. Si l'on envisage surtout ces dernières conséquences, on peut dire que, dans son sens le plus général, cet ensemble de phénomènes aboutit à une oxydation, oxydation qui est la suite et la conséquence d'une déshydrogénation. Mais la découverte des trois acides succiniques bromés, produits intermédiaires, a également une grande importance, importance toute spéciale : ces phénomènes de substitution semblent l'attribut exclusif des corps organiques ; et c'est en cela que l'action du brome sur l'acide succinique est toute différente de son action sur les acides minéraux, sur l'acide sulfureux ou l'acide arsénieux, par exemple.

Des Acides succiniques chlorés et iodés.

Théoriquement, on peut pressentir des résultats analogues avec le chlore et l'iode. Mais, en général, ces éléments se prêtent moins bien que le brome à ces transformations, et donnent lieu à des réactions moins nettement définies. Sous la pression atmosphérique et même à une haute température, l'acide succinique résiste au chlore et à l'iode, comme à l'acide nitrique et à l'acide chromique. Dans les mêmes conditions, il résisterait également au brome. Mais il est permis de prévoir que l'attaque aurait lieu, sous la pression de plusieurs atmosphères, en vase clos : il en résulterait sans doute des dérivés de substitution chlorés et iodés comparables aux acides

succiniques bromés. Ces acides sont encore inconnus, du moins on ne les a pas encore produits directement. Malaguti et Gehrardt ont pu subtituer le chlore à l'hydrogène dans certains dérivés succiniques, non dans l'acide lui-même. M. Plantamour, ayant attaqué par le chlore les citrates alcalins, trouva, parmi les produits de leur décomposition une huile qui, traitée par la potasse, se convertit en un sel correspondant à l'acide succinique tétrachloré :

$$C^8\,H^2\,Cl^4\,O^8 = C^8\,Cl^4\,O^6,\ 2\,(HO)$$

Lui attribuant une formule très-différente, M. Plantamour regardait ce corps comme de l'acide bichloroxalique.

En poursuivant la distillation de la liqueur d'où s'est déposée l'huile chlorée, on obtient par concentration une liqueur acide et un peu d'huile. On arrête la distillation, et on neutralise cette liqueur acide avec du carbonate de soude, on obtient d'abord des cristaux de chlorure de sodium, puis un sel de soude à acide organique qui donne avec l'azotate d'argent un sel insoluble, $C^8\,H^4\,Ag^2\,O^8$, isomérique, mais non identique avec le succinate d'argent. L'acide de ce sel, différent par ses propriétés de son isomère l'acide succinique, est appelé par M. Plantamour : acide élailoxalique.

Ces faits sont loin d'être probants, mais ils sont bien antérieurs à la découverte des acides bromés. On peut espérer qu'une application ingénieuse des élégantes méthodes imaginées par MM. Kékulé, Bourgoin et Jungfleisch, conduirait sûrement au but.

Relation entre l'acide succinique et les acides malique, tartrique, maléïque et fumarique.

Dans un autre ordre d'idées, le brome, transformant indirectement l'acide succinique en acide malique, puis en acide tartrique, il est facile de saisir les relations intimes qui existent entre ces trois acides; ces acides tartrique et

malique pouvant, comme on l'a vu, régénérer l'acide succinique, par des réductions successives. Si maintenant on admet conformément à mon hypothèse, la formation préalable de l'acide fumarique, ou maléique; produit de déshydrogénation, composé incomplet, instable, on pourra assimiler l'action du brome sur l'acide succinique, à l'action du chlore sur l'alcool.

Action du Chlore sur l'Alcool.

$$C^4 H^6 O^2 + Cl^2 = C^4 H^4 O^2 + 2 (H Cl).$$
$$C^4 H^4 O^2 + Cl^2 + H^2 O^2 = C^4 H^4 O^4 + 2 (H Cl).$$
$$C^4 H^4 O^2 + Cl^4 + 2 (H^2O^2) = C^4 H^4 O^6 + 4 (H Cl).$$

Action du Brome sur l'Acide succinique.

$$C^8 H^6 O^8 + Br^2 = C^8 H^4 O^8 + 2 (H Br).$$
$$C^8 H^6 O^8 + Br^2 + H^2 O^2 = C^8 H^6 O^{10} + 2 (H Br).$$
$$C^8 H^6 O^6 + Br^4 + 2 (H^2 O^2) = C^8 H^6 O^{12} + 4 (H Br).$$

J'ai supposé que le bibromosuccinate d'argent se dédoublait d'abord en présence de l'eau en acide fumarique ou maléique, brome et oxyde d'argent selon l'équation :

$$C^8 H^2 Br^2 Ag^2 O^8 + H^2 O^2 = C^8 H^4 O^8 + Br^2 + Ag^2 O^2$$

Cette hypothèse est justifiée par une expérience très-remarquable de M. Bourgoin (1). Ce savant, ayant soumis à la distillation le succinate d'argent, a observé qu'à partir d'une certaine température, ce sel subit une décomposition partielle et se scinde en argent et en acide maléique.

$$C^8 H^4 Ag^2 O^8 = Ag^2 + C^8 H^4 O^8.$$

M. Dessaignes a opéré la même transformation dans une fermentation spéciale, et plus régulièrement par l'acide iodhydrique.

Cycle des métamorphoses.

1° Ainsi l'acide succinique se convertit en acide fumarique ou maléique, acide malique et acide tartrique, par oxydation indirecte.

(1) *Journal de Pharmacie et de Chimie*, 4e S. t. XVIII, p. 83.

Réciproquement, par hydrogénation il est régénéré par ces acides.

Les acides succinique, malique et tartrique, formés des mêmes proportions de carbone et d'hydrogène, au même degré de condensation ne diffèrent que par leur proportion d'oxygène, qui va croissant du premier au dernier.

Voilà un premier système de métamorphoses.

2° L'acide succinique $C^8 H^6 O^8$ bibasique, est le troisième terme de la série oxalique ou série des acides gras fixes $C^{2n} H^{2n-2} O^8$.

On peut concevoir qu'en perdant les éléments du carbure méthylénique $C^2 H^2$, il serait transformé successivement en acide malonique $C^6 H^4 O^8$, puis en acide oxalique $C^4 H^2 O^8$; qu'en gagnant au contraire $(C^2 H^2)^n$ il produirait les acides supérieurs :

l'acide pyrotartrique..........	$C^{10} H^8 O^8$.
l'acide adipique..............	$C^{12} H^{10} O^8$.
l'acide pimélique.............	$C^{14} H^{12} O^8$.
l'acide subérique.............	$C^{16} H^{14} O^8$.
l'acide anchoïque.............	$C^{18} H^{16} O^8$.
l'acide sébacique.............	$C^{20} H^{18} O^8$.

Inversement on peut admettre qu'il serait régénéré de même par les acides supérieurs ou inférieurs de la série, ces corps étant tous *homologues* : — c'est le deuxième système de métamorphoses.

3° De la série bibasique, oxalique ou succinique $C^{2n}H^{2n-2}O^8$, on peut passer à la série monobasique ou acétique $C^{2n} H^{2n}O^4$ et réciproquement : l'acide succinique peut être transformé soit en acide butyrique, corps qui contient dans sa molécule le même nombre d'équivalents de carbone soit en acide propionique, homologue inférieur de l'acide butyrique. Il est transformé en acide butyrique par réduction (fermentation; — acide iodhydrique). —

De même, l'acide butyrique le régénère par oxydation

(acide nitrique), et l'acide propionique, par fixation de $C^2 O^4$: c'est le 3[me] système de métamorphoses.

4° Tout acide bibasique de la série $C^{2n}H^{2n-2}O^8$, dérivant d'un alcool diatomique, de même que l'acide butyrique procède de l'acool butylique; de même l'acide succinique dérive du butylglycol :

Butylglycol.	$C^8 H^6 (H^2 O^2)$	$(H^2 O^2)$.
Acide succinique	$C^8 H^6 (O^4)$	(O^4).

On peut donc le produire par l'oxydation suffisante du butylglycol ou de son aldéhyde ; ou dans des réactions secondaires d'un glycol homologue, ou même d'un alcool monatomique; ou enfin de leurs aldéhydes. — Exemple : Synthèse par l'éther cyanhydrique de l'éthylglycol.

Avec l'acide acétique, on n'a pas reconstitué l'alcool ; mais avec l'acide succinique, on a pu reconstituer le butylglycol ; M. Saytzeff (1) a effectué cette conversion en traitant par l'amalgame de sodium un mélange de chlorure de succinyle et d'acide acétique, en solutions éthérées.

5° Au même titre, l'acide succinique procède de l'hydrure de butylène :

$C^8 H^6 (H^2) (H^2)$ Hydrure de butylène, carbure forménique.
$C^8 H^6 (O^4) (O^4)$ Acide succinique.

Par réduction, il régénère le carbure; par oxydation, il en dérive. Egalement on peut effectuer les mêmes réactions réciproques, soit sur les carbures :

Carbure éthylénique. . . .	$C^8 H^8$ Butylène.
Carbure acétylénique. . .	$C^8 H^6$ Crotonylène.

et sur leurs isomères ;
soit sur les carbures moins carburées : — tantôt directement :

$$C^4 H^6 + 2 (C^2 O^4) = C^8 H^6 O^8.$$

(1) *Bulletin de la Société Chimique*, nouvelle série, t. XVI, (1871), p. 304.

tantôt par l'intermédiaire d'un dérivé chloré bromé, ou cyanuré,

$$C^4 H^4 Cy^2 + 4 (H^2 O^2) = C^8 H^6 O^8 + 2 Az H^3.$$

L'éthylène pouvant être formé par union de l'acétylène à l'hydrogène, l'acétylène tirant son origine des éléments; si, par décomposition, nous revenons de même aux éléments, le 5me système de métamorphoses est un Cycle complet. Or les conditions de cette décomposition ont été déterminées avec précision par M. Bourgoin dans l'Electrolyse de l'Acide succinique et de ses sels.

CHAPITRE VI.

CONSTITUTION DE L'ACIDE SUCCINIQUE.

ANALYSE ÉLÉMENTAIRE. — ATOMICITÉ. — ÉLECTROLYSE.
BASICITÉ. — DÉRIVÉS.

I. — Analyse élémentaire.

La première analyse élémentaire de l'acide succinique est due à Berzélius. Ce savant, après l'avoir saturé par l'ammoniaque, le précipita par le nitrate de plomb. Il obtint ainsi un succinate neutre de plomb, exempt d'impuretés, notamment de matières empyreumatiques. Il analysa ce sel par méthode de combustion.

D'autre part, il fit digérer ce succinate neutre plombique dans l'ammoniaque, et le dédoubla ainsi en bisuccinate ammonique, qui resta en solution et en sous-succinate de plomb qui se déposa, conformément à la réaction ordinaire des sels de plomb en présence des alcalis. Il analysa le sous-sel ainsi obtenu.

Ces deux analyses lui donnèrent des résultats concordants pour la composition de l'acide succinique. Voici la moyenne des résultats trouvés pour l'acide anhydre :

Carbone	47.600
Hydrogène	4.512
Oxygène	47.888
	100.000

Liebig et Wœhler trouvèrent des résultats peu différents ; mais d'Arcet ne fut pas tout à fait d'accord avec ces savants. Il opéra sur le succinate d'argent préparé par

double décomposition du nitrate d'argent neutre et du succinate d'ammoniaque également neutre, chauffés à 60° environ. Ce sel, séché dans le vide, à 120°, puis calciné, offrait la composition suivante :

Nombres trouvés :

Acide succinique	30.39
Oxyde d'argent.	69.61
	100.00

Par la combustion de l'acide succinique, il trouva :

Éléments.	1re Analyse.	2e Analyse.
Carbone . . .	41.15	41.29
Hydrogène . .	5.49	5.18
Oxygène . . .	53.36	53.53
	100.00	100.00

D'après les derniers travaux, on attribue aujourd'hui à l'acide succinique la formule brute $C^8 H^6 O^8$, qui représente :

Carbone. . . .	48	en centièmes :	41.53
Hydrogène . .	6	—	5.84
Oxygène . . .	64	—	54.23
	118		100.00

Ces nombres sont, on le voit, peu différents des nombres trouvés par Berzélius ; on déduit de là que l'équivalent de l'acide succinique est 118.

Constitution de l'acide succinique.

Comment sont groupés ces éléments?

Ce problème souleva de vives discussions.

Dans la théorie unitaire, d'après leurs relations de provenance ou de constitution, les espèces chimiques sont classées en séries : séries homologues, séries hétérologues.

Dans les séries homologues, sont rangés les corps de

même fonction qui ne diffèrent entre eux que par les éléments : C^2H^2 en plus ou en moins : l'acide succinique a pour homologues inférieurs les acides malonique et oxalique; pour homologues supérieurs, les acides pyrotartrique, adipique, subérique, etc.

Dans les séries hétérologues, on part du carbure générateur, et on y rattache les fonctions diverses qui en dérivent :

Butylène $C^8 H^8$ Hydrure de Butylène $C^8 H^{10} = C^8 H^8 (H^2)$.

Butylglycol $C^8 H^{10} O^4$ ou $C^8 H^6 (H^2 O^2) (H^2 O^2)$.

Aldéhyde butylglycolique $C^8 H^8 O^4$ ou $C^8 H^6 (H^2 O^2) (-O^2)$ isomérique de l'acide butyrique.

Aldéhyde butyloxalique $C^8 H^6 O^4$ ou $C^8 H^6 (-O^2) (-O^2)$ isomérique de l'acide crotonique.

Acide succinique $C^8 H^6 O^8$ ou $C^8 H^6 (O^4) (O^4)$.

Butylglycol monoacétique $C^{12} H^{12} O^6$ ou $C^8 H^6 (C^4 H^4 O^4) (H^2 O^2)$ éther acide.

Butylglycol diacétique $C^{16} H^{14} O^6$ ou $C^8 H^6 (C^4 H^4 O^4) (C^4 H^4 O^4)$ éther neutre, etc., etc. (Alcalis et Amides).

Ainsi, dans les séries hétérologues, les termes dérivés les uns des autres, par une suite de modifications déterminées par des agents divers, ont un rôle tout différent, et, si l'on considère seulement leurs formules brutes, leurs rapports moléculaires apparents se bornent à cette seule relation : ils sont formés par l'union intime des trois mêmes éléments : carbone, hydrogène et oxygène.

Les corps appartenant aux séries homologues : carbures, alcools, aldéhydes, acides simples, acides-alcools, etc., non-seulement ont les mêmes fonctions chimiques, mais se prêtent aux mêmes réactions générales, et sont caractérisés par des propriétés physiques qui varient en suivant une progression assez régulière pour qu'on puisse, connaissant l'un d'eux, pressentir et déterminer les propriétés des autres, même avant de les connaître. On a vu que l'acide succinique offre un exemple remarquable à l'appui

de cette théorie, et cet exemple a tellement frappé Gehrardt, qu'à la série tout entière $C^{2n}H^{2n-2}O^8$, il avait attribué le nom de série succinique, admettant que l'acide succinique est le type de cette série comme l'acide acétique est le type de la série grasse volatile $C^{2n}H^{2n}O^4$, comme l'alcool vinique est le type des alcools monoatomiques $C^{2n}H^{2n+2}O^2$.

Les idées de Gehrardt ne furent pas admises sans réserve. M. Claus (1) soutint que l'acide oxalique n'était pas véritablement l'homologue des acides succinique, sébacique, etc. Les arguments assez subtils invoqués par ce chimiste ne peuvent prévaloir contre des analogies évidentes. L'acide oxalique, acide bibasique, procède de l'éthylglycol, alcool diatomique, comme l'acide succinique du butylglycol : en comparant non-seulement sa composition, mais encore ses propriétés physiques (points de fusion et d'ébullition, solubilité, etc.) à celles des acides supérieurs : malonique, succinique, etc., on ne peut hésiter à le regarder comme le premier terme de cette série, dont l'acide sébacique est le dernier terme connu.

Cette analogie entre les acides oxalique et succinique se continue, suivant la théorie atomique, dans leur constitution moléculaire même.

II. — Atomicité.

D'après les unitaires, toute espèce chimique peut être rapportée non-seulement à l'espèce typique qui offre les propriétés caractéristiques de la série homologue, mais encore à quelques types minéraux très-simples, tels que :

1° L'hydrogène, type monoatomique dérivé de l'élément monoatomique H;

(1) Bulletin de la Société chimique. Nouvelle série, t. VIII, p. 353.

2° L'eau, type diatomique, dérivé de l'élément diatomique oxygène O^2 ou Θ'';

3° L'ammoniaque, type triatomique, dérivé de l'élément triatomique azote Az'''.

L'acide succinique peut être rapporté à deux molécules d'eau soudées ensemble :

$$\left.\begin{matrix} H \\ H \\ H \\ H \end{matrix}\right\} O^4$$

En effet, la synthèse de l'acide succinique conduit à admettre dans cet acide l'existence du groupe éthylène C^4H^4, auquel s'associe le groupe *oxalyle* C^4O^4 constitué par l'intime union de deux molécules monoatomiques, de *carbonyle* ou oxyde de carbone (C^2O^2). — De l'union des deux groupes diatomiques, éthylène et oxalyle, qui échangent entre eux une affinité, résulte le radical diatomique *succinyle* $C^8H^4O^4$, et on représente ainsi l'acide succinique :

$$\left.\begin{matrix} [C^8H^4O^4]'' \\ H \\ H \end{matrix}\right\} O^4$$

De même, dans l'acide oxalique, l'oxalyle intervient comme groupe diatomique :

$$\left.\begin{matrix} [C^4O^4]'' \\ H \\ H \end{matrix}\right\} O^4$$

Pour l'école atomique, la constitution de l'acide succinique est représentée de la manière suivante:

L'éthylène ayant pour formule atomique,

$$\begin{matrix} H-\!\!\!\!C-H \\ | \\ H-\!\!\!\!C-H \end{matrix} \text{ (1)}$$

(1) $H = 1$; $\mathrm{C\!\!\!-} = 12$; $\Theta = 16$.

Le cyanure d'éthylène aura pour formule

$$\begin{array}{c} Cy \\ | \\ H-C-H \\ | \\ H-C-H \\ | \\ Cy \end{array}$$

Ce corps, traité par la potasse, donnera :

$$\begin{array}{c} CAz \\ | \\ HCH \\ | \\ HCH \\ | \\ CAz \end{array} + 2(KHO) + 2(H^2O) = 2(AzH^3) + \begin{array}{c} CO.OK \\ | \\ H-C-H \\ | \\ H-C-H \\ | \\ CO.OK \end{array} = \begin{array}{c} CO^2K \\ | \\ CH^2 \\ | \\ CH^2 \\ | \\ CO^2K \end{array} = C^4H^4K^2O^4$$

La formule atomique ne diffère pas essentiellement de la formule génératrice donnée plus haut dans la série hétérologue. Explique-t-elle réellement la *constitution*, c'est-à-dire l'arrangement des molécules dans l'acide succinique, ainsi que l'architecture explique la disposition des pierres dans un édifice? C'est une hypothèse, voilà tout, différente en somme de la théorie de M. Berthelot, qui représente l'atomicité de l'alcool par le molécule H^2O^2 remplaçable par un égal volume de vapeur d'une espèce chimique quelconque : corps simple, alcool, acide, alcali. La théorie de M. Berthelot n'a d'autre prétention que d'être la simple expression des faits, de mettre en évidence les générateurs. La théorie atomique représente, sous une forme ingénieuse et qui frappe les yeux, la synthèse même de l'acide succinique. Mais c'est une simple représentation graphique, rien de plus. Comme l'oxalyle ou le benzoïle, le succinyle est un radical purement fictif, il ne faut pas l'oublier.

Là est le danger : que l'esprit, habitué à considérer ce groupe hypothétique jouant le rôle de corps simple comme

une espèce chimique réelle, cherche à le déterminer, à l'isoler, c'est une pente dangereuse qui bientôt l'entraîne à des interprétations erronées de faits vrais observés avec une idée préconçue. Tandis que, dans la théorie des équations génératrices, le succinyle ne peut exister, puisque l'acide succinique dérive du butylglycol, par substitution de 8 volumes d'oxygène à 8 volumes de vapeur d'eau :

$$C^8 H^8 (H^2 O^2) (H^2 O^2) + O^8 = C^8 H^6 (O^4) (O^4) + 2 (H^2 O^2),$$

on comprend très-bien l'existence du corps désigné dans la théorie atomique sous le nom de chlorure de succinyle, 4 volumes de vapeur d'eau ($H^2 O^2$) étant remplacés par 4 volumes d'oxygène (O^4) et les 4 autres, par 4 volumes de chlore (Cl^2).

$$C^8 H^8 (H^2 O^2) (H^2 O^2) + Cl^2 + O^4 = C^8 H^6 (Cl^2) (O^4) + 2 (H^2 O^2).$$

III. — Les électrolyses de M. Bourgoin.

Les partisans de la théorie atomique ont cru isoler, sinon dans des réactions chimiques précises, du moins par le courant électrique, les radicaux éthyle, propyle, butyle, dont la formule doublée reproduit les carbures forméniques ($C^{2n} H^{2n+2}$).

Mais ils n'ont pu obtenir le succinyle. M. Bourgoin l'a démontré d'une manière concluante. En 1864, M. Kékulé avait déjà soumis à l'électrolyse l'acide succinique et les acides fumarique, maléique, bromomaléique ; opérant sur le succinate de soude, il avait obtenu au pôle positif un mélange d'acide carbonique et d'éthylène. M. Kolbe admit, dans ces conditions, la production d'éther méthylique $C^4 H O^2$, oubliant que l'éthylène et l'éther méthylique absorbent, pour leur combustion totale, un même volume d'oxygène, et

produisent un même volume d'acide carbonique. En effet, ces deux corps doivent ainsi se décomposer :

$$C^4 H^4 + (O^2) = 2 (C^2 O^4) + 2 (H^2 O^2).$$
$$C^4 H^6 O^2 + 6 (O^2) = 2 (C^2 O^4) + 3 (H^2 O^2).$$

En 1867, M. Bourgoin reprit cette électrolyse.

Il soumit à l'action du courant :

1° Le succinate neutre de soude;

2° Un mélange de succinate de soude et d'alcali;

3° L'acide succinique libre.

1° Le succinate neutre de soude se décompose d'après l'équation suivante :

$$C^8 H^4 Na^2 O^8 = \underbrace{(C^8 H^4 O^6 + O^2)}_{\text{Acide anhydre pôle positif.}} + \underbrace{Na^2}_{\text{p. négatif.}}$$

1° Le sodium, se comportant à la manière ordinaire, réagit sur l'eau et dégage de l'hydrogène.

2° L'électrolyse de plusieurs mélanges à proportion différente de succinate alcalin et d'alcali, conduisit M. Bourgoin à admettre que, dans l'action secondaire, l'oxygène mis en liberté brûle graduellement les éléments de l'acide anhydre :

1° $C^8H^4O^6 + O^2 = 2 (C^2O^4) + C^4H^4.$

2° $C^8H^4O^6 + 2 (O^2) = 2 (C^2 O^4) + C^4H^2 + H^2O^2.$

On trouve donc dans la deuxième phase de cette oxydation graduelle, non pas de l'éther méthylique, comme l'avançait M. Kolbe, mais un mélange d'eau et d'acétylène; cette production d'acétylène a été vérifiée directement par M. Bourgoin, par la formation du précipité rouge caractéristique d'acétylure cuivreux.

3° L'électrolyse de l'acide libre est difficile, et on voit combien l'acide succinique, corps difficilement attaquable par les agents d'oxydation, résiste à l'action du courant. Opérant avec quatre éléments de Bunsen, au bout de

quatre jours, M. Bourgoin trouva au pôle positif un mélange gazeux ainsi composé :

Acide carbonique.	2.3
Oxyde de carbone	2.3
Oxygène	95.4
	100.0

Ni le brome, ni le chlorure cuivreux ammoniacal ne produisirent la moindre réaction sur ce mélange gazeux. Dans ces conditions, il ne se produisait donc ni éthylène, ni acétylène.

Voici les conclusions que ce savant chimiste tira de ses belles expériences :

1° Les succinates donnent au pôle positif un mélange gazeux complexe.

$$(C^2O^4 — C^2O^2 — O — C^4H^4 — C^4H^2).$$

2° En variant les conditions de l'électrolyse, on peut à volonté faire prédominer telle ou telle réaction :

dans un sel neutre, l'action fondamentale du courant;
dans une solution très-alcaline, les oxydations secondaires;
dans une solution modérément alcaline, une oxydation normale;

ce que l'auteur propose d'appeler la réaction caractéristique de l'acide succinique.

3° Directement, l'acide succinique lui-même se prête difficilement à l'électrolyse, et sa destruction n'est que partielle, mais on peut dire que, sous l'action du courant, il se décompose d'abord comme tous les acides organiques en hydrogène, qui se porte au pôle négatif; en acide anhydre et en oxygène, qui se portent au pôle positif.

De l'électrolyse, comme sous l'influence combinée du brome et de la chaleur, l'acide succinique se décompose, en donnant finalement un corps à quatre équivalents de carbone, l'éthylène et le perbromure d'acétylène.

Acide parasuccinique ou isosuccinique, isomère de l'acide normal.

Voilà des faits précis qui donnent une idée très-nette de la véritable constitution, ou plutôt du véritable rôle chimique de l'acide succinique. Mais l'acide succinique a un isomère : l'acide dérivé de l'acide α chloropropionique de M. Müller. Cet isomère (1), suivant M. Wichelhaus, fond à 129°5. Il se dissout à la température ordinaire dans 5 parties d'eau; en solution alcaline, il ne précipite pas le perchlorure de fer. Il est donc loin d'être identique avec l'acide normal. Mais ici, il y a désaccord entre les chimistes. Ce même α ou parasuccinique de M. Wichelhaus, suivant M. V. de Richter, fond à 130°5, et à 20° il se dissout dans une partie et demie d'eau. Si l'on fait bouillir pendant une heure un équivalent d'acide isoiodopropionique avec deux équivalents de cyanure de potassium en solution aqueuse, par refroidissement, il se dépose de l'iodure de potassium, la solution renfermant l'iso- ou β-cyanopropionate de potasse, sel incristallisable, qui, traité par la potasse, jusqu'à cessation de dégagement ammoniacal, fournit du succinate de potasse normal. On obtient de même l'acide normal en transformant en acide cyanopropionique l'acide β chloropropionaque obtenu par l'acide glycérique. Mais l'acide α chloropropionique de Müller, dérivé de l'acide lactique, donne l'acide α ou parasuccinique appelé par M. Byk acide isosuccinique.

L'étude de cet isomère fut complétée par M. Byk, qui reconnut qu'il se sublimait entre deux verres de montre, même au-dessous de la t° de 100°. Chauffé brusquement, il émet des vapeurs irritantes, comme l'acide ordinaire.

(1) Bulletin de la Société chimique, t. X, p. 405.

Chauffé doucement, dès la t° de 129°, il ne donne pas d'anhydride, mais il se dédouble facilement et complétement en acide carbonique et acide propionique, réalisant ainsi la métamorphose indiquée par MM. Catton et Riche, des acides de la série oxalique en acides moins carburés de la série acétique. Le brome convertit cet acide isosuccinique en acide monobromé beaucoup plus facilement que l'acide ordinaire. Cet acide bromé, traité par l'ammoniaque, paraît donner de l'acide aspartique.

Pour rendre compte de cette isomérie, comme je l'ai déjà dit, la théorie atomique considère l'acide normal comme l'acide bicarbéthylénique; l'acide isosuccinique comme l'acide bicarbéthylidénique. Mais il faudrait tout d'abord distinguer nettement l'éthylidène de l'éthylène, pour donner une sanction à cette théorie.

IV. — Basicité.

De l'atomicité, il est facile de passer à la basicité. Renfermant deux fois, dans sa molécule, le radical monoba sique carboxyle CO OH, l'acide succinique est bibasique. Cette bibasicité est également bien représentée dans la théorie des équations génératrices', cet acide renfermant deux molécules d'eau remplacées par un égal volume d'oxygène $C^8H^6(O^4)(O^4)$.

Dans la notation dualistique, on écrira donc la formule de l'acide succinique de cette manière : $C^8H^4O^6$, 2 (HO).

Cette notation implique l'idée d'un anhydride qui aurait pour formule $C^8H^4O^6$. Or, l'anhydride succinique existe-t-il réellement ? Est-ce bien là sa véritable formule ? L'acide succinique est-il réellement bibasique? N'est-il pas plutôt monobasique ou même tribasique ?

Anhydride succinique.

Si l'on traite l'acide succinique ordinaire par l'anhydride phosphorique, par deux ou trois distillations successives, on obtient un corps répondant à la formule $C^8H^4O^6$, susceptible de se combiner directement avec le gaz ammoniac, et qui, au contact de l'eau bouillante, s'hydrate rapidement : c'est l'anhydride succinique qui se combine avec l'ammoniaque anhydre, en formant la succinamide.

Cet anhydride peut encore se préparer en chauffant l'acide ordinaire avec du perchlorure de phosphore. Il se forme de l'anhydride succinique, de l'acide chlorhydrique et de l'oxy-chlorure de phosphore.

En traitant de nouveau cet anhydride par le perchlorure de phosphore et soumettant le mélange à la distillation, on le décompose. On recueille d'abord dans le récipient de l'oxychlorure de phosphore, puis, la température s'élevant, on recueille le produit volatil qui passe vers 190°, on le rectifie. C'est un liquide fumant, oléagineux, très-réfringent, d'odeur suffocante, dont la densité est 1,39 : c'est le chlorure de succinyle. Ce liquide, abandonné à l'air humide, s'altère promptement et régénère l'acide succinique ordinaire en beaux cristaux. Il se dissout immédiatement dans l'ammoniaque avec un grand développement de chaleur.

Quant aux portions qui distillent entre 190° et 200°, elles sont essentiellement formées d'acide succinique anhydre.

Expériences de d'Arcet.

Cet anhydride avait été obtenu pour la première fois par d'Arcet, en soumettant l'acide à un grand nombre de distillations successives, entretenant une ébullition très-vive,

et absorbant au fur et à mesure l'eau qui se dégage et se condense à la partie supérieure du récipient. Mais ce mode opératoire était peu pratique, et d'Arcet obtint de meilleurs résultats avec l'acide phosphorique anhydre.

Dans une petite cornue, il introduisit l'acide succinique et chauffa jusqu'à la fusion. Dans la masse fondue, il jeta rapidement des flocons d'anhydride phosphorique, et après avoir bien mélangé les matières, il les soumit à une distillation lente. Dans le récipient, il recueillit bientôt une masse cristalline très-blanche, formée d'un corps correspondant à la formule $C^8 H^4 O^6$. C'est l'anhydride succinique.

Cet anhydride est beaucoup plus fusible que l'acide ordinaire : son point de fusion est 145°, mais son point d'ébullition atteint la t° de 250°. Il est ramené à l'état d'acide normal après cinq à six jours d'exposition à l'air humide.

Si, au lieu d'opérer ainsi vers 200°, en présence de l'acide phosphorique anhydre, on maintient l'acide succinique seul dans une cornue, à la t° de 130° à 140°, au bout d'un certain temps, on voit se sublimer de belles aiguilles déliées, d'une blancheur parfaite, et en même temps on observe un léger dégagement de vapeur d'eau. Soumises à l'analyse, ces aiguilles ont donné :

Carbone.	44,12
Hydrogène	4,83
Oxygène	51,05
	100.0

D'Arcet en conclut que c'est un nouveau corps correspondant, par exemple, à l'acide métaphosphorique : c'est l'acide succinique monohydraté, qu'on peut représenter par la formule $C^8 H^5 O^7$ ou $C^6 H^4 O^6$, HO. L'acide normal serait donc en réalité l'acide bihydraté, correspondant à l'acide pyrophosphorique, $C^8 H^6 O^8$ ou $C^8 H^4 O^6$, 2 (HO).

Cet acide monohydraté est moins soluble dans l'eau et dans l'alcool que l'acide normal; il fond à 160° au lieu de 180°. Dissout dans l'eau, il reproduit par évaporation l'acide bihydraté; traité par un sel d'argent, il donne, par double décomposition, un succinate d'argent identique avec le succinate donné par l'acide ordinaire, et, comme lui, représenté par la formule $C^8 H^4 (Ag^2) O^8$ ou $C^4 H^4 O^6$, 2 (AgO).

On voit par là combien est éphémère l'existence de cet acide succinique monohydraté, que d'Arcet admet d'après l'analyse de Liebig et Woehler. Cette proportion d'eau qui lui reste, et que d'Arcet évalue à un équivalent (HO), est-elle vraiment constante? On doit en douter en voyant, ainsi que le reconnaît d'Arcet lui-même, que l'acide normal, distillé brusquement une ou deux fois, perd, pendant la sublimation, une quantité d'eau variable et d'autant plus forte qu'il a été soumis à un plus grand nombre de distillations successives.

Théorie de Fehling.

Et pourtant Fehling, élève de Liebig, alla plus loin encore : se fondant sur l'examen de l'acide sulfosuccinique et de ses sels, et sur l'analyse du succinate de plomb basique, il admit que l'acide anhydre de d'Arcet n'était que l'acide monohydraté. Suivant lui, l'analogie était complète avec l'acide phosphorique; il y avait de même trois acides succiniques : l'acide ordinaire étant l'acide normal, correspondant à l'acide orthophosphorique, et, comme lui, trihydraté et tribasique, l'acide sublimé ou monohydraté de d'Arcet devenait l'acide pyrosuccinique bihydraté et bibasique, et son acide anhydre, l'acide métasuccinique ou monobasique : le véritable anhydride était encore inconnu. On devait donc doubler la formule du succinate de po-

tasse que Berzélius écrivait $KO\,\mathrm{C\!\!\!-}^4H^4\mathrm{O\!\!\!-}^3$, c'est-à-dire $KOC^8H^4O^8$, et qui, suivant Fehling, doit être ainsi écrite : $2(KO)\,HO,\ C^8H^6O^5$. La véritable formule de l'anhydride de d'Arcet était $C^8H^6O^5,HO$, et non pas $C^8H^7O^8$. Il retenait avec force son équivalent d'eau basique, et on ne pouvait le lui enlever sans le décomposer, cette eau étant eau de constitution.

L'acide succinique normal était donc un acide organique semblable par sa basicité à l'acide citrique également trihydraté, mais différent de l'acide tartrique qui n'était que bibasique.

Cette théorie de Fehling est un mélange de vérités et d'erreurs. La constitution des acides polybasiques n'était pas encore bien déterminée. J'ai comparé l'acide succinique à l'acide phosphorique, pour bien mettre en relief les idées de Fehling; mais les beaux travaux de M. Graham sur les acides phosphoriques sont postérieurs à ceux de Fehling. Fehling a raison de dire que la formule du succinate neutre de potasse telle que l'a donnée Berzélius est inexacte, ce sel contenant dans sa molécule 2 équivalents de potassium. Il a tort d'admettre dans cette molécule un 3e équivalent d'hydrogène basique. Il a tort de nier que l'acide anhydre de d'Arcet soit un véritable anhydride. Enfin, il s'appuie sur une analyse évidemment inexacte, quand il attribue à cet acide anhydre de d'Arcet la formule $C^8H^7O^6$, soit 1 équivalent d'hydrogène en trop. Mais Berzélius, niant tout d'abord l'existence des acides polybasiques, le combattit par des arguments sans valeur, déclarant que « cette théorie était purement imaginaire, et n'était établie sur aucun fait bien démontré ».

Il y avait une seule chose à faire : reprendre et contrôler les expériences de d'Arcet, expériences très-exactes en elles-mêmes, bien que les déductions de l'auteur aient parfois été fautives.

1° Il n'y a qu'un seul acide succinique. Il y a trois acides phosphoriques, parfaitement distincts, quoique pouvant être formés du même anhydride;

2° L'acide succinique normal est comparable, non pas à l'acide orthophosphorique, non pas à l'acide citrique qui sont tribasiques, mais aux acides sulfurique, oxalique, tartrique et malique, qui sont bibasiques;

3° Il existe un anhydride succinique, qui, ainsi que tous les anhydrides, ne peut être considéré comme un acide véritable, puisque de même que les anhydrides azotique, sulfurique, phosphorique, il ne peut se combiner aux bases anhydres. Il se combine, il est vrai, au gaz ammoniac. Mais ce gaz ne devient une base qu'en fixant un équivalent d'eau et le composé ainsi formé n'est pas un sel ammoniacal, c'est un amide. L'acide succinique étant bibasique, cet anhydride doit être représenté par la formule $C^8H^4O^6$;

4° L'acide succinique monohydraté de d'Arcet n'est qu'un mélange d'acide ordinaire, bihydraté, et d'anhydride, tout à fait analogue au produit qui se sublime dans la distillation de l'acide malique : l'acide fumarique $C^8H^4O^8$ restant dans la cornue, on trouve dans le récipient de l'acide maléique $C^8H^8O^8$, et de l'anhydride maléique $C^8H^2O^6$.

Ces faits sont établis par les expériences mêmes de d'Arcet. Il n'y a, en effet, qu'un seul succinate argentique, le succinate neutre, dans lequel deux équivalents d'hydrogène basique sont remplacés par deux équivalents de métal.

Cependant M. Cahours (1) ayant découvert l'éther succinique perchloré, corps remarquable où tout l'hydrogène du radical alcoolique et de l'acide même est remplacé par

(1) *Annales de physique et de chimie*, t. IX, p. 206.

le chlore, crut pouvoir se fonder sur cette découverte pour appuyer la théorie de Fehling. En effet, l'éther succinique perchloré ayant d'après lui pour formule $C^{16} Cl^{6} O^{8}, 2 (C^{8} Cl^{10}O) + H^{2} O$ (1), l'éther succinique correspondait à la formule $C^{16} H^{6} O^{8} 2 (C^{8} H^{10} O + H^{2} O)$. D'où vient cette erreur? C'est qu'alors on discutait pour savoir si l'acide était monobasique ou tribasique. Pourrait-il être bibasique? Personne n'y songeait. Il est facile de rétablir la véritable formule de ces éthers succiniques. Cette eau d'addition de M. Cahours fait partie intégrante de leurs molécules : c'est une eau de constitution, et en prenant pour équivalents les nombres aujourd'hui universellement adoptés, on écrira ainsi ces formules :

1° *Éther succinique* $2 (C^{4}H^{5}O) C^{8}H^{4}O^{6}$ ou $(C^{4}H^{4})^{2} C^{8}H^{6}O^{8}$;
2° *Éther succinique perchloré* $2 (C^{4}Cl^{5}O) C^{8}HCl^{3}O^{8}$ ou $(C^{4}Cl^{4})^{2} C^{8}HCl^{5}O^{8}$.

On voit par là que cet éther perchloré de M. Cahours retient encore un équivalent d'hydrogène. Il en est de même que pour l'acide trichloracétique de M. Dumas. M. Malaguti (2) le fit observer avec raison et admit que ce dernier équivalent d'hydrogène pourrait être éliminé et remplacé par un métal, de même que dans l'acide trichloracétique. Ce serait donc un véritable acide. Cette conclusion n'est pas conforme à la véritable constitution de l'acide succinique et de ses éthers.

V. — Dérivés.

Étant bibasique, l'acide succinique doit reproduire toutes les réactions des acides monobasiques, ces réactions

(1) $C = 12; H = 2; Cl = 71; O = 8.$
(2) *Annales de physique et de chimie*, t. XVI, p. 66.

étant prises une à une et deux à deux, suivant l'algorithme général de M. Berthelot :

$$(A+B-C)+(A'+B'-C').$$

C'est-à-dire qu'une molécule d'acide succinique doit se comporter comme deux molécules d'un acide monobasique soudées ensemble.

Il en résulte que l'acide succinique doit former :

1° Deux séries de sels normaux : les uns neutres et bimétalliques, les autres acides et monométalliques. En d'autres termes, il contient dans sa molécule deux éléments d'hydrogène basique pouvant être remplacés tous deux, ou l'un seulement, par un ou deux éléments métalliques.

Ainsi l'on peut écrire sa formule de la manière suivante :

$$C^8H^4 \overset{H}{\underset{H}{}} O^8,$$

et l'on aura :

$$\alpha,\ \text{acide} :\ C^8H^4 \overset{H}{\underset{H}{}} O^8$$

$$\beta,\ \text{succinate acide de potassium} :\ C^8H^4 \overset{H}{\underset{K}{}} O^8,$$

$$\gamma,\ \text{succinate neutre de potassium} :\ C^8H^4 \overset{K}{\underset{K}{}} O^8$$

$$\delta,\ \text{succinate potassico-sodique} :\ C^8H^4 \overset{K}{\underset{Na}{}} O^8.$$

Cette notation est conforme à l'action du courant dans les sels, car, d'après les expériences de M. Bourgoin le succinate neutre se dissout ainsi qu'il suit :

$$C^8H^4M^2O^8 = \frac{M^2}{\text{pôle N}} + \frac{C^8H^4O^6+O^2}{\text{pôle P}}.$$

2° Deux séries d'éthers : les uns neutres et dialcooliques ; les autres acides et monoalcooliques.

α. Éther neutre éthylsuccinique : $(C^4H^4)^2\ C^8H^6O^8$.
β. Éther acide ou acide éthylsuccinique : $C^4H^4,\ C^8H^6O^8$,

ou un sel éther neutre avec des alcools diatomiques.

Glycol éthylique : $C^4H^2\ (H^2O^2)\ (H^2O^2) = C^4H^6O^4$.
Glycol éthylsuccinique : $C^4H^2\ (C^8H^6O^8) = C^{12}H^8O^8$,

et un seul éther avec les alcools triatomiques, éther à fonction mixte pouvant encore jouer le rôle d'alcool monoatomique :

Glycérine : $C^6H^2(H^2O^2)\ (H^2O^2)\ (H^2O^2)$,
Éther succinique de la glycérine : $C^6H^2(C^8H^8O^8)\ (H^2O^2)$.

Dans la formule dualistique, ces éthers ne diffèrent pas des sels par leur constitution :

α Éther neutre ou succinate neutre d'éthyle :

$$(C^4H^5O)^2\ C^8H^4O^6 \text{ ou } C^8H^4(C^4H^5)^2O^8.$$

β Éther acide ou succinate acide d'éthyle :

$$C^4H^5O,\ HO,\ C^8H^4O^8 \text{ ou } C^8H^4 \begin{matrix} H \\ \\ C^4H^5 \end{matrix} O^8.$$

Les éthers neutres occupent la moitié du volume gazeux occupé par l'alcool générateur (M. Berthelot).

3° Deux séries d'amides, les uns neutres, les autres acides et nonobasiques :

1° Amides bi-ammoniacaux :

α *Succinamide*, amide normal primaire, amide de la deuxième espèce :

$$(C^8H^6O^8\ 2\ (AzH^3) - 2\ (H^2O^2) = C^8H^2O^4\ 2\ (AzH^3)$$
$$= C^8H^8Az^2O^4.$$

β Amide secondaire :

$$(C^8H^6O^8AzH^3)^2 - 4\ (H^2O^2) = C^{16}H^4O^8,\ 2\ (AzH^3)$$
$$= C^{16}H^{10}Az^2O^8.$$

γ Amide tertiaire :

$$(C^8H^8O^8)^3 (AzH^3)^2 - 6 (H^2O^2) = C^{24}H^6O^{12}, 2 (AzH^3)$$
$$= C^{24}H^9Az^2O^{12}.$$

2° Amides nonoammoniacaux :

α Amide primaire :

Succinamide normal, ou de la troisième espèce :

$$C^8H^8O^8 + 2(AzH^3) - 3(H^2O^2) = C^8O^2(2AzH^3) = C^8H^6Az^2O^2.$$

Nitrile succinique ou de la quatrième espèce :

$$C^8H^8O^8 + 2(AzH^3) - 4(H^2O^2) = C^8H^4Az^2.$$

Il doit exister aussi des acides secondaires ou tertiaires.

4° Un anhydride renfermant autant de carbone que l'acide générateur, puisque cet acide résulte de l'union de deux groupes monobasiques.

Tel est le mode de formation de tous les dérivés de l'acide succinique; quant à l'étude particulière de chacun d'eux, ou même des plus importants, elle m'entraînerait bien au delà du cadre où je dois me restreindre.

CHAPITRE VII.

FALSIFICATIONS. — CARACTÈRES SPÉCIFIQUES. DOSAGE.

I. — Falsifications.

L'acide succinique est inaltérable à l'air, inattaqué par la lumière : on l'a déjà vu. On a vu également que l'acide médicinal, l'acide brut, est toujours impur, retenant assez fortement les produits empyreumatiques qui se subliment simultanément dans la distillation du succin. Ce corps est d'un prix élevé. En 1817, il valait 15 à 20 fr. l'once; il coûte aujourd'hui moins cher, il est vrai; on le vend 40 à 60 fr. le kilog., mais il est souvent falsifié.

Du temps de Robiquet et Colin, sous le nom de sel de succin d'Allemagne, on vendait 30 ou 40 fr. la livre un produit qui n'était autre chose que du bisulfate de potasse imprégné d'huile de succin. Récemment encore, M. Nestler a trouvé dans le commerce des échantillons qui en contenaient 75 p. 100. Berzélius a constaté en outre, dans l'acide du commerce, de l'acide tartrique, qui se vend dix fois moins cher, et même du sel ammoniac mêlé d'huile de succin et d'un peu d'acide chlorhydrique. D'après MM. Chevallier et Baudrimont, on y trouve encore du carbonate d'ammoniaque, de l'acide sulfurique, de l'alun, de l'acide borique, du sel marin, de l'azotate de potasse, du sucre, de la crème de tartre, de l'acide citrique, de l'acide oxalique et de l'oxalate de potasse. Voilà certes une longue liste, et elle est peut-être incomplète.

On reconnaîtra :

1° *L'acide sulfurique et le sulfate acide de potasse*, par le

chlorure de barium, qui, dans la solution d'un tel mélange, forme un précipité mixte de succinate et de sulfate de baryte. Ces deux sels sont insolubles dans l'eau, dans l'alcool et dans l'ammoniaque. Mais le succinate barytique est assez soluble dans les acides étendus (chlorhydrique, nitrique, acétique même), qui ne dissolvent que des traces de sulfate. S'il contient du sulfate de potasse, pour caractériser ensuite l'alcali, on sépare le précipité par filtration. La liqueur convenablement évaporée, fournira les réactions des sels de potasse : par exemple un précipité jaune avec l'acide picrique, un précipité jaune serin avec le chlorure de platine, précipité insoluble dans l'alcool. Quant à l'alun (M. Peltier de Doué en a trouvé plus de 15 p. 100), on traite la matière par l'alcool à 90 degrés bouillant, qui dissout seulement l'acide succinique : le résidu, dissout alors dans l'eau, donne après élimination de l'acide sulfurique, avec l'ammoniaque, un précipité blanc gélatineux d'hydrate d'alumine, insoluble dans un excès d'alcali ; avec le carbonate d'ammoniaque, même précipité, et dégagement d'acide carbonique; avec le sulfhydrate d'ammoniaque, précipité blanc d'hydrate d'alumine et dégagement d'acide sulfhydrique : le sel évaporé à sec, chauffé au chalumeau avec du nitrate de cobalt, donne une poudre bleu d'azur infusible.

2° *Pour retrouver l'acide chlorhydrique et les chlorures*, on traite la solution par l'azotate d'argent. Le succinate d'argent est blanc, et ne se colore pas à la lumière. Il est peu soluble, il est vrai, dans l'eau et dans l'acide acétique, mais il se dissout très-bien dans l'acide azotique comme dans l'ammoniaque. Le chlorure d'argent est caillebotté, altérable à la lumière, soluble dans l'ammoniaque, mais insoluble dans l'acide azotique. En outre, le sel ammoniac trituré avec un sel de chaux, de potasse ou de soude, répand une forte odeur ammoniacale.

Le chlorure de sodium communiquerait à l'acide une saveur salée et la propriété de décrépiter sur des charbons ardents.

3° *Le carbonate d'ammoniaque* ferait effervescence avec les acides, et dégagerait de même l'odeur ammoniacale sous l'influence des alcalis fixes.

4° *L'azotate de potasse* fuse quand on le projette sur une lame de platine rougie au feu : la solution chauffée avec un peu d'acide sulfurique et de tournure de cuivre dégage des vapeurs rutilantes.

5° *L'acide borique*, mêlé à l'alcool ou à l'esprit de bois, brûle avec une flamme verte.

6° *Le sucre*, jeté sur des charbons ardents, répand l'odeur de caramel. Il donne du reste à la solution une saveur sucrée.

7° *L'acide citrique* se dissout dans l'alcool froid ; la solution alcoolique, évaporée au bain-marie, puis reprise par quantité suffisante d'eau distillée et chauffée avec un excès d'eau de chaux, se trouble légèrement, et redevient claire par le refroidissement.

8° *L'acide oxalique* et *l'oxalate de potasse* donnent avec les sels de calcium un précipité blanc soluble dans les acides minéraux étendus, insoluble dans l'acide acétique.

9° *L'acide tartrique* et *la crème de tartre* développent par la calcination l'odeur de tartre brûlé. M. Wackenroder a trouvé en droguerie un prétendu acide succinique qui ne renfermait pas trace du corps dont il portait le nom, mais ne contenait que l'acide tartrique et de l'huile de succin, et M. Nestler a signalé dans certains échantillons commerciaux plus de 50 p. 100 de crème de tartre.

La crème de tartre, après la calcination, laisse du carbonate de potasse qui fait effervescence avec les acides. On peut encore reconnaître l'acide tartrique par une réaction

très-sensible. Il suffit d'ajouter à la dissolution d'abord une goutte de perchlorure de fer, puis de l'ammoniaque. En présence de l'acide tartrique, le peroxyde de fer n'est pas précipité par l'alcali (Berzélius).

10° *L'huile de succin* qu'emploient les fraudeurs pour donner aux produits sophistiqués l'odeur et la saveur de l'acide médicinal, se reconnaît soit en traitant la matière suspecte par l'alcool, soit en la traitant par l'eau et distillant ensuite. L'alcool dissout à peine le sel ammoniac, et ne dissout pas le bisulfate de potasse, mais dissout très-bien l'huile de succin. La distillation donne une pyrélaïne incolore d'odeur caractéristique peu soluble dans l'alcool étendu.

11° Quant aux *métaux* (plomb, cuivre, zinc, fer, etc.), dont on n'a pas encore signalé la présence dans l'acide commercial, ils seraient faciles à reconnaître par l'acide sulfurique et les sulfures alcalins. Enfin, chauffé graduellement dans une cornue, l'acide succinique doit se volatiliser complétement s'il est pur, les corps étrangers fixes resteraient mêlés au résidu. Toutefois, suivant M. H. Rose, l'acide succinique même très-pur laisse toujours un peu de charbon; mais ce charbon est en très-faible proportion, par rapport au charbon laissé par les acides fixes.

II. — Caractères spécifiques.

Quand on s'est assuré que l'acide succinique est exempt de ces matières étrangères, il faut le caractériser, c'est-à-dire déterminer les propriétés spécifiques qui le distinguent nettement des autres acides organiques, plus ou moins semblables. On examine d'abord sa forme cristalline. Purifié seulement par sublimation, l'acide médicinal se présente en aiguilles fines et déliées, de saveur nauséabonde; l'acide pur, après cristallisation dans l'eau,

a la forme de gros cristaux rhombiques incolores. — On a vu qu'il est peu soluble dans l'eau froide, très-soluble dans l'eau chaude, soluble dans l'alcool, surtout à chaud, soluble dans l'éther, presque insoluble dans l'essence de térébenthine. La solution alcoolique ou éthérée brûle avec une flamme bleue non fuligineuse. Il n'agit à froid ni sur le caméléon violet ni sur le bichromate de potasse. Il ne réduit pas le chlorure d'or même à chaud. La réduction s'opère seulement à la longue : il se produit alors un dépôt noir de protoxyde d'or.

Il forme :

1° Des sels solubles dans l'eau avec les alcalis, la strontiane, la magnésie, les oxydes d'étain, de magnésie, de cadmium, de bismuth, de nickel;

2° Des sels peu solubles avec la baryte, la chaux, le protoxyde et le sesquioxyde de fer, les oxydes de chrome, de cobalt, de zinc, de plomb, de cuivre, d'uranium, d'argent;

3° Des sels insolubles avec le protoxyde et le bioxyde de mercure.

La formation de quelques-uns de ces sels fournit des réactions caractéristiques :

1° Avec l'*eau de chaux et les sels de chaux* solubles, l'acide succinique ou les succinates alcalins, en solutions moyennement concentrées et chaudes, ne fournissent qu'à la longue un précipité; mais ce précipité se forme mieux en présence de l'alcool où le succinate neutre de chaux est insoluble. Ce succinate de chaux, soumis à la distillation, fournit un liquide brun d'odeur empyreumatique très-désagréable : c'est la *succinone* de d'Arcet;

2° *Le succinate neutre de baryte*, peu soluble dans l'eau, est insoluble dans l'ammoniaque et dans l'alcool, et soluble dans les acides étendus, tandis que le succinate de strontiane est notablement soluble dans l'eau. Dès 1813,

ces propriétés furent appliquées par Moretti à la séparation de la baryte et de la strontiane. Ce chimiste proposait d'ajouter quelques gouttes de succinate de strontiane dans une dissolution de sel de baryte. Aujourd'hui on emploie encore souvent, pour le même objet, les succinates alcalins, à défaut d'acide hydrofluosilicique. Les succinates produisent immédiatement un précipité dans les *sels de baryte,* si les solutions sont très-concentrées; mais si elles sont étendues, ce précipité ne se produit qu'à la longue. Dans les sels de strontiane, même en solution concentrée, il ne se produit pas de dépôt immédiat, et dans les solutions étendues, ce dépôt ne se forme jamais.

3° *Avec les sels ferreux,* les succinates alcalins donnent un précipité gris verdâtre peu soluble dans l'eau, assez soluble dans l'acide succinique; l'ammoniaque et les sels ammoniacaux. Avec les *sels ferriques* ils donnent un précipité gélatineux brun rougeâtre, ou couleur cannelle, qui, calciné à l'air dans un creuset de platine, laisse un résidu de sesquioxyde de fer. Cette réaction est quelquefois employée au dosage du fer, surtout quand ce métal est associé au manganèse.

Je reviendrai sur ce dosage au chapitre suivant.

4° L'acide succinique libre, traité par l'*azotate d'argent,* ne produit qu'un faible dépôt à la longue; mais il est saturé par une base; il forme aussitôt un précipité blanc de succinate d'argent peu soluble dans l'eau et dans l'acide acétique; mais, ainsi qu'on l'a vu plus haut, très-soluble dans l'ammoniaque et dans l'acide nitrique. Porté à la t° de 150°, le succinate argentique devient gris verdâtre : plus on élève la température, plus sa teinte devient foncée. Il subit alors les modifications étudiées par M. Bourgoin, comme je l'ai indiqué plus haut.

5° Avec l'*azotate de protoxyde de mercure* ou avec l'*acétate de bioxyde,* l'acide succinique produit des précipités

blancs insolubles dans l'eau, l'acide succinique et l'alcool, très-solubles dans l'acide nitrique.

6° Avec les *sels de plomb*, les succinates donnent des précipités blancs peu solubles dans l'eau, assez solubles dans l'acide nitrique dilué et dans la potasse caustique. L'acide succinique libre ne précipite ni le nitrate, ni le chlorure de plomb, mais il précipite l'acétate plombique. Traité par l'ammoniaque, le succinate neutre de plomb donne un sous-sel amorphe, insoluble dans l'eau suivant les conditions où l'on opère, on obtient des sels de composition variable, qui ont été étudiés par Fehling (1).

7° Avec *les sels de cuivre*, on forme à l'ébullition un précipité cristallin vert bleuâtre, insoluble dans l'alcool et l'éther, peu soluble dans l'eau et dans un excès d'acide succinique, assez soluble dans l'acide acétique.

8° Dans les *sels de cobalt*, en solutions concentrées, les succinates neutres alcalins donnent un précipité couleur fleur de pêcher.

9° Avec l'*azotate uranique*, on obtient par évaporation un précipité cristallin jaune pâle, insoluble dans l'alcool et peu soluble dans l'eau, de succinate neutre de peroxyde d'uranium, qui possède la propriété de se combiner avec le succinate neutre de potasse ou de soude, en produisant un sel double;

10° M. Seekamp a indiqué une autre réaction des sels uraniques sur l'acide succinique, sous l'influence de la radiation solaire. Si dans une solution au vingtième d'acide uranique on ajoute 1 p. 100 de sel d'urane, la liqueur, exposée au soleil, se colore bientôt en vert, et dégage de l'acide carbonique, en même temps qu'elle dépose une poudre verte de succinate d'urane. La liqueur complétement décolorée ne contient plus que de l'acide propionique.

(1) Rapp. ann. de Berzelius, t. VI (1843), p. 262 et suiv.

Traités de même, les homologues de l'acide succinique subissent une décomposition semblable : l'acide oxalique fournit de l'acide formique, l'acide pyrotartrique donne de l'acide butyrique, conformément à la réaction générale sur laquelle j'ai insisté :

$$\underset{\text{Série oxalique.}}{C^{2n}H^{2n-2}O^{8}} = \underset{\text{Acide carbonique.}}{C^{2}O^{4}} + \underset{\text{Série acétique.}}{C^{2n}H^{2n}O^{4}}.$$

Tels sont les principaux caractères de l'acide succinique. Ces caractères suffisent pour le distinguer des autres acides organiques, notamment des acides oxalique, tartrique et citrique, comme nous l'avons vu déjà.

Il reste à distinguer les acides malique et benzoïque.

L'acide malique se boursoufle et répand une odeur de caramel, comme l'acide tartrique, quand on le jette sur des charbons ardents. Avec l'eau de chaux et le chlorure de calcium, il se comporte comme l'acide succinique, et le malate calcique ne se dépose qu'après addition d'alcool. Le malate et le succinate de plomb sont de même peu solubles dans l'eau, et assez solubles dans l'acide nitrique étendu. Mais si ces deux acides sont à l'état de liberté, l'acide malique seul est précipité par l'acétate de plomb. Les succinates ne sont pas attaqués par l'acide sulfurique ; les malates le réduisent et noircissent en dégageant de l'acide sulfureux.

Quant à l'acide benzoïque, il se sublime totalement, sans altération et sans résidu, comme l'acide succinique, presque à la même température. Mais il fond à 120° au lieu de 180° ; il brûle avec une flamme fuligineuse ; il est moins soluble dans l'eau, et très-soluble dans l'alcool, 100 p. d'eau à la t° ordinaire dissolvent environ 5 g. 50 d'acide succinique d'après les déterminations de M. Bourgoin, et seulement 0 g. 50 d'acide benzoïque. A l'ébullition, l'acide succinique se dissout facilement dans son poids d'eau.

D'après M. E. Baudrimont, il faut encore 12 p. d'eau bouillante pour dissoudre 1 p. d'acide benzoïque. L'acide succinique est insoluble dans l'essence de térébenthine qui dissout facilement l'acide benzoïque.

L'acide benzoïque comme l'acide succinique se combine avec l'acide sulfurique anhydre et se convertit en acide sulfobenzoïque ; mais tandis que l'acide succinique résiste à l'action de l'acide azotique, l'acide benzoïque est attaqué, et de cette attaque résultent les acides mononitrobenzoïque et binitrobenzoïque. Le benzoate d'ammoniaque, comme le succinate de la même base, précipite les sels ferriques et peut également servir à séparer le fer du manganèse, mais le benzoate ferrique est couleur isabelle et non couleur cannelle; il est, du reste, décomposé par les acides qui dissolvent le peroxyde de fer et laissent sous forme de dépôt l'acide benzoïque devenu libre.

Pour distinguer les succinates des benzoates, le meilleur moyen est de traiter la dissolution par un acide minéral tel que l'acide chlorhydrique. L'acide n'agira pas sur le succinate, mais il décomposera bientôt le benzoate, et la liqueur deviendra laiteuse par suite de la précipitation de l'acide benzoïque sous forme de poudre blanche.

III. — Dosage.

Il importe non-seulement de caractériser l'acide succinique, mais encore de le doser. En effet, si l'on a entre les mains un acide commercial où l'analyse qualitative a constaté la présence d'une ou plusieurs des impuretés signalées plus haut, pour connaître la véritable valeur du produit, il faudra déterminer sa teneur en acide pur. Il est également très-utile de doser l'acide succinique soit dans les dissolutions salines, soit dans les liquides alcooliques, soit enfin dans les liquides de l'économie.

L'opération est très-simple si l'on veut doser l'acide succinique non saturé dans une solution aqueuse qui ne renferme pas d'autre acide libre. Il suffira d'un simple dosage volumétrique, d'après la méthode générale appliquée par M. Berthelot à la détermination des équivalents des acides organiques. Cette opération comporte :

1° La préparation d'une solution alcaline normale;

2° La saturation de la liqueur acide à titrer, au moyen de cette solution alcaline normale.

MM. Berthelot et Péan de Saint-Gilles recommandent d'employer une solution de baryte, de préférence à une solution de potasse ou de soude, parce que la baryte, qui forme des sels de faible alcalinité, accuse mieux que les alcalis le terme du dosage par le virement de couleur caractéristique de la teinture de tournesol.

Il est inutile d'entrer dans les détails du mode opératoire qui ne diffère pas des autres titrages acidimétriques. Il importe seulement, dans le calcul, de se rappeler que l'acide succinique étant bibasique, son équivalent devra être rapporté à l'équivalent de l'acide sulfurique considéré comme bibasique. C'est-à-dire représenté par la formule $S^2H^2O^8$; ou, ce qui revient au même, on admettra qu'un équivalent de SO^3HO ou 49, correspond au demi-équivalent de l'acide succinique, soit 59.

On devra donc raisonner ainsi :

Pour saturer 49 grammes d'acide sulfurique monohydraté il faut un nombre de divisions d'eau de baryte représenté par A. — Ce même nombre de divisions A saturerait également $\frac{1}{2}$ équivalent d'acide succinique, soit 50 grammes.

Or, pour saturer la solution d'acide succinique dont on veut connaître la teneur, il faut un certain nombre de divisions d'eau de baryte représenté par A'.

Donc la solution essayée contient une quantité d'acide succinique représentée par la formule suivante :

$$\frac{59 \times A'}{A}.$$

On peut aussi doser l'acide succinique par les méthodes pondérales, soit à l'état de succinate ferrique, soit à l'état de succinate mercurique, soit à l'état de sous-succinate de plomb. Cette dernière méthode est la plus employée. L'opération se fait à froid; on neutralise exactement l'acide succinique par l'ammoniaque, et on verse cette liqueur dans une dissolution de sous-acétate de plomb. Il se forme immédiatement un abondant précipité de succinate neutre de plomb. Mais une partie de ce sel reste dissoute dans la liqueur. Pour le transformer en sous-sel absolument insoluble, on ajoute un excès d'ammoniaque, on recueille le précipité. On le lave, on le sèche à l'étuve. On obtient ainsi un sel de composition stable correspondant à la formule $C^8 H^4 O^6, 3(Pb O)$. Du poids obtenu, on déduit le poids réel d'acide succinique. Il est moins facile de doser l'acide succinique dans un mélange d'acides organiques. L'acide oxalique s'éliminerait facilement à l'état d'oxalate de chaux; l'acide tartrique à l'état de crème de tartre. L'acide citrique forme avec le peroxyde de fer un sel soluble dans l'ammoniaque. En saturant le mélange des deux acides par l'ammoniaque, puis le traitant par un sel ferrique, on précipiterait seulement le succinate ferrique; le citrate ferrique ammoniacal resterait dans la solution ; le succinate ferrique est insoluble même dans un excès d'ammoniaque. Pour séparer l'acide benzoïque, après avoir neutralisé par l'eau de chaux la liqueur contenant les deux acides, on la portera au bain-marie et on la traitera par l'acide chlorhydrique. Dans ces conditions, tout l'acide benzoïque se sé-

parera sous forme de précipité pulvérulent qu'on pourra recueillir, laver, sécher et peser.

Enfin, pour effectuer la séparation d'un succinate et d'un malate, on aura recours à la méthode proposée par M. Barfoed (1). Par l'acétate de plomb, on obtient un précipité mixte de succinate et de malate plombique. On le recueille, on le lave, on le sèche et on le pèse. Puis on le reprend par q. s. d'acétate d'ammoniaque pour le dissoudre, on verse dans la liqueur le double de son volume d'alcool. Le malate de plomb seul se sépare. On le recueille sur un filtre, on le lave avec une liqueur formée d'un volume d'eau et deux volumes d'alcool, on le sèche et on le pèse. La différence des poids donne la quantité d'acide succinique contenue dans le mélange.

Dosage de l'acide succinique dans les liqueurs alcooliques.

Pour titrer l'acide succinique dans les liqueurs ayant subi la fermentation alcoolique : vin, bière, cidre, poiré, etc., on emploie le procédé de M. Pasteur.

On prend, par exemple, 250 c.c de vin ; on y délaye 28 grammes de charbon animal lavé. Après un contact suffisamment prolongé, le vin est complétement décoloré : on le filtre et on lave bien le charbon rassemblé sur le filtre. Par une évaporation lente au bain-marie on réduit le volume de la liqueur à 100 c.c environ. Puis on y ajoute 5 à 6 grammes de chaux éteinte délayée dans l'eau pour saturer tous les acides, et on évapore de nouveau, en consistance sirupeuse. Arrivé là, on porte la liqueur sous le récipient de la machine pneumatique, ou sous une cl[illegible] en présence d'acide sulfurique concentré pour dessécher complétement le résidu.

(1) *Bulletin de la Société chimique*, t. XIII, p. 51.

On introduit alors la masse dans un mortier : on la délaye dans q. s. d'un mélange d'alcool et d'éther dans les proportions de 1 p. d'alcool à 90° centigrades et 1 p. 1/2 d'éther rectifié à 62° B', peu à peu, en jetant au fur et à mesure sur le filtre les eaux de lavage rapidement décantées. Dans ce véhicule éthéro-alcoolique le tartrate de chaux est absolument insoluble, ainsi que les matières azotées. Le liquide éthéré enlève l'acide succinique à sa combinaison calcique. On l'évapore avec précaution dans le vide sec dans une capsule tarée : une simple pesée donne alors la proportion d'acide succinique contenue dans le vin essayé.

Les vins naturels renferment toujours de l'acide succinique, en faible proportion il est vrai. Ce corps ne se trouvant pas dans les vins fabriqués de toutes pièces, il sera très-utile de doser dans ces liquides, non-seulement l'alcool, la crème de tartre et la glycérine, mais encore l'acide succinique.

Voici quelques chiffres extraits du mémoire de M. Pasteur.

Provenance des vins.	Quantité d'acide succinique par litre.
Vin ordinaire	0gr 87
Vin vieux d'Arbois.	1 35
Vin de Bordeaux ordinaire.	1 39
Vin vieux de Bordeaux	1 48

En mélangeant de l'eau, de l'alcool, de l'acide succinique, dans les proportions que renferment les vins naturels, « on est surpris, dit M. Pasteur, de sentir à quel degré ces mélanges rappellent le vin. On est ainsi convaincu que la saveur propre de cette boisson, dans ce qu'elle a de plus *sui generis*, est due, pour une part essentielle, à l'acide succinique.»

Il est donc important, au point de vue hygiénique, de doser l'acide succinique dans les vins. On découvre ainsi,

par une méthode infaillible, ces vins frelatés si funestes à la santé publique. Au point de vue médical, il est également utile de doser ce corps dans l'économie, où il se rencontre, ainsi que je l'ai dit, soit naturellement, après l'ingestion des boissons fermentées, soit comme un produit de réactions obscures accomplies dans notre organisme.

Dosage dans les liquides de l'économie.

Pour opérer ce titrage dans les liquides de l'économie, l'urine, par exemple, il convient de recourir au procédé de M. Meissner. On prend un litre d'urine moyenne, on y ajoute avec précaution de l'eau de baryte concentrée; il se forme un précipité. On enlève la baryte ajoutée en excès avec quelques gouttes d'acide sulfurique, puis on filtre. On neutralise exactement le liquide filtré avec de l'acide chlorhydrique, et on l'évapore au bain-marie en consistance de sirop épais, jusqu'à cristallisation de l'urée. D'autre part, dans un flacon à l'émeri de 500^{cc} à 600^{cc}, on introduit 150 à 200^{cc} d'alcool absolu. On y mélange la solution sirupeuse encore chaude, on bouche le flacon et on l'agite. Il se rassemble au fond du flacon une masse saline formée de chlorure de sodium et de succinates alcalins.

Si l'urine contient des hippurates, ils restent en solution. On décante, on lave avec soin les sels avec de l'alcool, puis on comprime la masse et on la dissout, à l'ébullition, dans le moins d'eau possible. On ajoute alors de l'acide chlorhydrique qui met l'acide succinique en liberté. En ajoutant dans le flacon 100 à 150^{cc} d'éther, et agitant bien le mélange, on dissout complétement cet acide. On décante la solution éthérée et on en élimine l'éther par distillation. Dans la cornue, il reste une masse brune et amorphe contenant l'acide impur, presque incristallisable.

On la traite par l'acide nitrique, qui enlève toutes les matières étrangères. A cet effet, on reprend par l'eau l'extrait éthéré, on porte la liqueur à l'ébullition, et aussitôt on y ajoute goutte à goutte de l'acide azotique pur, jusqu'à ce que la décoloration soit presque totale. Par concentration et évaporation, on obtient enfin l'acide succinique bien cristallisé. On le dessèche entre des feuilles de papier buvard, puis à l'étuve, et on le caractérise. Cette méthode permet de retrouver des qualités minimes d'acide succinique dans un litre d'urine.

M. le docteur Hardy a proposé un procédé plus sensible encore, surtout quand on opère sur le sang et les liquides séreux. On acidule le liquide par q. s. d'acide chlorhydrique étendu; on coagule l'albumine par la chaleur, on sature la liqueur claire par la potasse et on ajoute de l'alcool. Il se forme un précipité qu'on dissout dans l'eau, et on obtient par évaporation des cristaux de succinate de potasse. Pour en isoler l'acide, on les traite par un mélange d'acide chlorhydrique et de parties égales d'alcool et d'éther. La solution éthérée abandonne l'acide libre qu'elle avait dissout par évaporation.

CHAPITRE VIII.

ACTION DE L'ACIDE SUCCINIQUE SUR L'ÉCONOMIE. SES USAGES. — CONCLUSION.

Action physiologique.

Que l'acide succinique existe accidentellement dans l'économie, ou qu'il s'y produise sans cesse normalement par des réactions intimes, corrélatives du grand travail respiratoire, dans tous les cas, il est établi que le chimiste peut le caractériser, le titrer même, au sein de l'organisme. Or, ici encore, le pharmacien peut rendre à la médecine des services signalés. L'acide succinique est un médicament. A quel titre? Quelle action peut-il exercer sur l'économie? Dans quelles affections est-il susceptible d'exercer une action salutaire?

Tout d'abord, il faut rappeler ici que l'acide médicinal, l'acide dont le Codex a donné la formule, est l'acide naturel, l'acide brut extrait du succin par distillation. Il y a plus : des dernières expériences cliniques faites dans les hôpitaux de Paris, notamment à l'hospice des Enfants malades, il semble résulter que si l'acide naturel du Codex a des propriétés thérapeutiques très-réelles, et peut, dans certaines affections, être employé avec succès comme dérivatif, l'acide chimiquement pur et ses sels n'exercent pas sur le corps humain d'influence sensible. En d'autres termes, l'acide succinique ne doit sans doute ses propriétés thérapeutiques qu'à ses impuretés, aux produits volatils qu'il enlève au succin pendant la sublimation; et son action ne diffère pas sensiblement de l'action du succin et des divers produits qu'employaient volontiers, dans

des cas multiples et très-divers, les vieilles écoles médicales.

Au temps du docteur Roux, le sel de succin était classé parmi les remèdes « céphaliques, détersifs, balsamiques, antiseptiques et antispasmodiques ». Le docteur Roux ajoute que l'esprit et le sel de succin sont des diurétiques très-efficaces, admettant que « la matière huileuse dont ce sel est empreint le rend très-propre à déterger et à consolider les ulcères de la vessie et de l'urètre ». Il est encore recommandé dans les maladies des obstructions, notamment dans la jaunisse, dans le scorbut. C'est surtout dans ces derniers cas, dans les maladies convulsives et dans l'asthme que réussit « cet excellent remède qui devrait être plus usité ».

L'acide succinique n'est guère plus usité aujourd'hui qu'au siècle dernier.

Il agit surtout par la voie des urines. On l'emploie soit libre, soit saturé par le carbonate d'ammoniaque impur obtenu par la distillation de la corne de cerf. C'est l'ancienne liqueur de corne de cerf succinée, le succinate d'ammoniaque impur du Codex actuel.

Suivant MM. Meissner et Shépard, si l'on fait prendre aux malades de l'acide benzoïque, on retrouve dans les urines, non-seulement de l'acide hippurique, mais encore de l'acide succinique; si on leur donne de l'acide succinique, au contraire, la production d'acide hippurique n'est pas augmentée, et l'on retrouve l'acide inaltéré, pourvu que la dose ingérée ne soit pas trop faible.

En somme, c'est surtout comme antispasmodique, dans l'asthme, dans la coqueluche, qu'il est parfois prescrit aujourd'hui. Quelle est exactement son action physiologique? Il semble, d'après cette indication, qu'il contribue à rétablir la régularité du travail respiratoire; et sans doute il y a quelque rapport entre cet effet et cette produc-

tion normale et constante au sein de nos organes que je crois pouvoir considérer comme un phénomène corrélatif de la respiration. On pourrait en conclure que, dans certains cas, la formation régulière de l'acide succinique dans le corps humain étant entravée par des causes ignorées, il en résulte certaines maladies de l'appareil respiratoire. Serait-il donc possible de caractériser ces maladies et d'en suivre le cours, en déterminant, à certains intervalles, la proportion de l'acide succinique qui se forme par jour chez le malade, et en le dosant dans les urines? Comme conséquence pratique, on ferait prendre chaque jour au malade la proportion d'acide succinique qui lui manque. Il en serait de l'acide succinique comme de l'urée, avec cette différence toutefois, qu'il ne paraît pas démontré que sous la forme de l'acide succinique comme sous la forme d'urée, nos organes de sécrétion éliminent des éléments nuisibles; car ce corps ne semble figurer dans les urines que comme un produit d'oxydation, de combustion incomplète des aliments protecteurs.

Nous en sommes donc encore réduits, sous ce rapport, à des hypothèses, et il serait intéressant d'instituer de nouvelles expériences sur les deux questions:

1° L'acide succinique a-t-il véritablement quelques propriétés thérapeutiques, et quelles sont ces propriétés?

2° Peut-on caractériser certaines affections et les suivre dans leur cours par des dosages réguliers d'acide succinique?

On voit combien est problématique l'action physiologique de l'acide succinique et combien il est peu usité en médecine.

Emploi de l'acide succinique dans le dosage du fer.

Il est beaucoup plus employé dans les laboratoires d'analyses, pour la séparation de la strontiane et de la baryte, et surtout pour la séparation du fer et du manganèse. J'ai déjà indiqué ces emplois; mais comme c'est jusqu'ici la seule application pratique de l'acide succinique ; il convient d'y insister et de décrire avec plus de détails le mode opératoire qui doit être suivi dans cette séparation du fer et du manganèse, car c'est une opération importante au point de vue de l'industrie. Les minerais de fer manganésifères ont acquis, en effet, de nos jours, une grande valeur.

Pour le dosage du fer, on emploie quelquefois le succinate neutre de soude, sel bien cristallisé en prismes incolores à base rhomboïdale, très-soluble dans l'eau et l'alcool, inaltérable dans ses dissolutions et contenant 40 pour 100 d'eau de cristallisation, qu'il perd à 100°. Mais, si l'on est en présence du manganèse, il est préférable d'employer le succinate d'ammoniaque. Le succinate d'ammoniaque ne peut se conserver qu'à l'état de dissolution ; car, si l'on évapore une dissolution neutre, on obtient la cristallisation du sel acide $C^8H^5(AzH^4)O^8$. D'ailleurs on ne peut faire usage d'une dissolution anciennement préparée, car cette dissolution se conserve mal; elle moisit au bout de quelque temps. On la prépare donc, en général, au moment du besoin, en saturant exactement d'ammoniaque l'acide succinique. Il faut éviter de prendre le succinate impur, car, s'il contenait une proportion notable d'huile de succin, les matières organiques pourraient empêcher la précipitation du sesquioxyde de fer par un excès d'ammoniaque. Toutefois on peut facilement obtenir du succinate d'ammoniaque très-pur en se servant d'un

acide contenant une assez grande quantité d'huile de succin d'après le procédé de M. Rose.

On dissout l'acide dans l'eau chaude ; on fait passer la solution sur un filtre mouillé, pour en séparer l'huile de succin, on sature cette liqueur par l'ammoniaque et on la concentre par évaporation à une douce chaleur. On obtient ainsi une cristallisation de succinate d'ammoniaque. Mais ce sel est ordinairement jaunâtre : soumis à de nouvelles cristallisations, il devient absolument pur et incolore.

On prépare alors la dissolution de succinate neutre d'ammoniaque $C^8 H^4 (Az H^4)^2 O^8$, en dissolvant ce sel acide bien pur dans un excès d'ammoniaque en solution étendue. Puis on expose quelque temps cette liqueur à une température de 30 à 40 degrés pour enlever l'excès d'ammoniaque. Tout cet excès d'alcali est chassé lorsqu'on ne sent plus d'odeur ammoniacale.

Pour séparer le fer du manganèse dans une matière, alliage, minerai ou sel, il faut d'abord amener le fer à l'état de peroxyde, car le succinate ferreux est très-soluble dans l'eau. A cet effet, on dissout la matière dans l'eau régale, ou mieux dans l'acide chlorhydrique, puis on y jette peu à peu quelques cristaux de chlorate de potasse. Cette oxydation doit être opérée à froid. Dans ces conditions le fer seul est peroxydé; le manganèse reste à l'état de protoxyde.

La dissolution étant ainsi opérée, on la sature par l'ammoniaque. Si la liqueur n'est pas très-acide, et si la proportion de manganèse est assez forte, on ajoute en outre du chlorure d'ammonium. Dans ce cas la neutralisation par l'ammoniaque est assez difficile à opérer : lorsqu'on a presque atteint le point de la saturation, on la complète en ajoutant goutte à goutte une dissolution ammoniacale très-étendue, jusqu'à ce que la liqueur prenne une teinte rouge foncé, indice de la formation d'un sel ferrique ba-

sique; alors on voit souvent se précipiter une très-petite quantité d'hydrate ferrique, qui ne se redissout plus par l'agitation. Mais il faut éviter de verser trop d'ammoniaque puisque l'alcali pourrait ainsi précipiter tout le fer. Si l'on a un dépôt trop considérable, le remède est facile : on en redissout la majeure partie avec quelques gouttes d'acide chlorhydrique.

On verse alors dans la solution de sel ferrique basique le succinate neutre alcalin. On obtient un précipité brun foncé de succinate ferrique, plus volumineux encore que l'hydrate ferrique gélatineux obtenu en précipitant un sel de fer au maximum par l'alcali libre. Ce précipité se forme immédiatement; il est insoluble dans l'eau froide, qui ne le décompose pas même à l'ébullition : c'est un sel basique.

Si le succinate ferrique qui se précipite était non pas brun, mais couleur cannelle, c'est qu'il serait à peine basique. Il serait un peu soluble dans les eaux de lavage.

Il faudrait alors porter le mélange à l'ébullition. Mais cette opération est inutile si l'on a une liqueur ferrique bien rouge, et contenant un léger précipité de sesquioxyde de fer.

Si l'on a chauffé, on laisse refroidir le mélange; on jette le précipité sur un filtre et on le lave à l'eau froide; on le dessèche, on le calcine dans un creuset de platine ouvert, sous l'action d'un courant d'air qu'on entretient en agitant constamment la masse avec un corps froid, pour éviter que le peroxyde de fer soit réduit par le charbon d'acide succinique. Tout l'acide succinique est ainsi détruit. On laisse refroidir le résidu à l'air et on pèse.

Si l'on opère sur une assez grande quantité de succinate ferrique, il est difficile d'échapper à l'action réductrice. Dans ce cas, on doit recourir à la modification proposée par M. Misinger. Le succinate ferrique est insoluble dans l'eau, mais se décompose en présence d'un excès d'alcali.

Si donc, après l'avoir recueilli sur le filtre, on le lave à plusieurs reprises avec de l'ammoniaque étendu, on lui enlève une certaine quantité d'acide succinique; le précipité devient plus foncé, et son volume diminue.

D'autre part, si la proportion relative de manganèse est considérable, comme il y a peu de sesquioxyde de fer, l'addition d'une goutte d'ammoniaque suffit souvent pour le précipiter totalement. En même temps l'air en contact avec la liqueur neutralisée, peroxyde le protoxyde de manganèse en excès. Dans ce cas, il faudra recourir à l'artifice suivant. Après avoir ajouté, s'il est nécessaire, du chlorure d'ammonium à la liqueur primitive, on précipite tout le peroxyde de fer par l'ammoniaque. Le précipité entraîne un peu de manganèse; on le dissout dans q. s. d'acide chlorhydrique; on chauffe la dissolution, puis on la laisse refroidir, et on la précipite par le succinate d'ammoniaque. On est ainsi revenu au procédé primitif, puisque la liqueur ne contient plus que peu de manganèse, la majeure partie de ce métal étant restée dans la première dissolution.

Dans les liqueurs filtrées, d'où l'on a ainsi séparé tout l'oxyde ferrique, on pourra doser le manganèse. Lorsqu'on se propose d'y déterminer également les oxydes alcalins, on doit recourir nécessairement au succinate d'ammoniaque et non pas au succinate de soude.

On a proposé également, pour séparer ces deux métaux, l'emploi de benzoates alcalins. Mais ils donnent des résultats moins exacts.

Tel est le principal emploi de l'acide succinique dans les laboratoires : hors de là, il est presque inusité, bien que Planche, au commencement de notre siècle, ait admis qu'il pourrait devenir utile dans les arts. Quelques essais alors donnaient lieu d'espérer que sa solution alcoolique pourrait servir à imiter la teinte de certains bois précieux.

J'ignore si depuis cette époque ces essais ont été renouvelés et appliqués en grand. Il est du reste une raison qui s'oppose encore aujourd'hui aux applications utiles de l'acide succinique. C'est son prix, beaucoup trop élevé pour permettre son emploi économique dans l'industrie.

Conclusion.

Mais si l'importante pratique de l'acide succinique dans les arts industriels comme dans l'art médical est très-minime, son importance théorique est grande. Je me suis efforcé de la faire ressortir dans ce travail. Après avoir, dans une courte introduction, indiqué rapidement ce qu'il faut connaître, au point de vue de la question, sur le succin, son origine, sa composition; afin de bien préciser le point de départ, je me suis attaché, dans l'historique, à rapporter et à expliquer ces premières notions vagues et confuses d'où naîtra la science. Ensuite, dans un ordre méthodique, j'ai étudié successivement l'état naturel de l'acide succinique, sa préparation, sa production par les procédés généraux d'analyse et de synthèse, ses propriétés physiques et chimiques. J'ai insisté en particulier sur l'action spéciale du brome, et sur ces métamorphoses remarquables auxquelles se prête l'acide succinique; sur sa constitution chimique, son atomicité et sa basicité ; puis, après avoir rapidement indiqué le mode de formation de ses dérivés : sels, éthers et amides, et ses falsifications, j'ai cherché à le caractériser par des propriétés spécifiques, et à le doser par les méthodes les plus convenables; et j'ai terminé en étudiant son action sur l'économie et son emploi en chimie analytique.

Dans cette revue, j'ai adopté surtout la forme historique. Par l'exposition, le commentaire et la critique des principales théories, j'ai cherché à mettre en lumière les faits

aujourd'hui incontestables en signalant avec soin des points encore obscurs où de nouvelles expériences sont nécessaires. Ainsi qu'on l'a vu, bien des doutes, bien des contradictions subsistent encore. En coordonnant et en comparant les résultats acquis, je me suis efforcé d'en diminuer le nombre. Je me suis permis quelques hypothèses, peut-être un peu téméraires, mais j'ai eu soin d'indiquer qu'elles m'étaient personnelles. Quant aux problèmes qui ne sont pas encore résolus, je n'en doute pas, la science en donnera bientôt l'explication, et on pourra terminer alors définitivement cette histoire chimique de l'acide succinique. Ces derniers problèmes, ce n'est pas à mon inexpérience, c'est à mes savants maîtres qu'il appartient de les résoudre.

Il ne me reste plus qu'à réclamer leur indulgence pour ce travail qui doit à leurs découvertes toute sa valeur. L'un d'eux, M. le docteur Bourgoin, dont le nom revient si souvent dans ces pages, a bien voulu me diriger et me soutenir dans ces recherches, comme dans tout le cours de mes études pharmaceutiques. Je le prie de vouloir bien agréer, avec la dédicace de cette thèse, le témoignage de ma sincère reconnaissance.

CHAPITRE IX.

INDEX BIBLIOGRAPHIQUE.

I. — Journal de pharmacie et de chimie.

1re Série. 1809-1830.

1811. **Bulletin**, t. III, p. 324. *Balthasar* :

Préparation du vernis de succin.

1815. *Journal*, t. I, p. 553. *Buehner* :

Nouveau procédé pour faire l'acide succinique.

1816. T. II, p. 444. *Desvaux* :

Classification des acides.

1817. T. III, p. 327 *bis*. *Robiquet et Collin* :

Sur la distillation du succin.

1819. T. V, p. 560. *John* :

Sur une formation d'acide succinique.

1822. T. VIII, p. 112. *Virrey* :

Réflexions critiques relatives aux recherches sur le succin.

» T. VIII, p. 541. *Lecanu et Serbat* :

De l'existence de l'acide succinique dans les térébenthines.

» T. VIII, p. 572. *Bonastre* :

Recherche sur les résines.

» T. VIII, p. 572. *Paolo San Giorgio* :

Présence de l'acide succinique dans les térébenthines.

1823. T. IX, p. 89. *Lecanu et Serbat* :

Faits pour servir à l'histoire de l'acide succinique.

1829. T. XV, p. 525. *Macaire Princep* :

Du vernis de Chine.

2e Série. 1830-1842.

1834. T. XX, p. 656. *D'Arcet* :

De l'acide succinique et de ses combinaisons.

3e Série. 1842-1864.

1844. T. VI, p. 5. *Fehling :*

Sur l'acide succinique et de ses combinaisons.

1850. T. XVII, p. 139. *Dessaignes :*

Formation de l'acide succinique par l'oxydation de l'acide butyrique.

» T. XVIII, p. 228. *Heintz :*

Sur la présence de l'acide succinique dans le corps de l'homme.

» T. XVIII, p. 254. *Dessaignes :*

Production de l'acide succinique dans les fermentations.

1860. T. XXXVIII, p. 19. *Berthelot et Buignet :*

Sur le camphre de succin.

4e Série : depuis 1864.

1865. T. II, p. 27. *Seekamp :*

Décomposition des acides succinique et tartrique sous l'influence des rayons solaires.

1873. T. XVII, p. 177. *Jungfleisch :*

Sur la synthèse des acides organiques doués du pouvoir rotatoire.

Production des acides tartriques droit et gauche, par l'intermédiaire de l'acide succinique en partant du gaz oléfiant.

» T. XVII, p. 182. *E. Bourgoin :*

Action du brome sur l'acide bibromo-succinique (1er mémoire).

» T. XVIII, p. 8. *E. Bourgoin :*

Transformation de l'acide succinique en acide maléique.

1874. T. XIX, p. 184. *E. Bourgoin :*

Sur la solubilité dans l'eau de l'acide succinique.

» T. XIX, p. 431. *E. Bourgoin :*

Action du brome sur l'acide bibromo-succinique. (2e mémoire). **Acide tribromosuccinique.**

» T. XX, p. 422. *E. Bourgoin :*

Isomérie du perbromure d'acétylène avec l'hydrure d'éthylène tétrabromé.

» T. XX, p. 473. *Steiner :*

Nouvelle synthese de l'acide succinique.

II. — Annales de physique et de chimie.

1re Série. 1789-1815.

1799. An 7. T. XXIX, p. 161. *Guyton de Morveau :*

Sur la nature de l'acide du succin.

1804. An 12. T. XXIX, p. 40. *Planche :*

Sur la possibilité de recueillir une certaine quantité d'acide succinique pendant la fabrication du vernis au karabé.

1808. T. LXVII, p. 214. *Trommsdorff :*

Sur l'acide succinique artificiel.

1809. T. LXXI, p. 79. *Trommsdorff :*

Sur l'acide saccholactique et sa transformation en acide succinique.

1813. T. LXXXVI, p. 270. *Moretti :*

Sur le succinate de strontiane. Il sert à distinguer la baryte de la strontiane.

1815. T. XCIV, p. 187. *Berzélius :*

Composition de l'acide succinique.

2e Série. 1816-1840.

1817. T. IV, p. 326. *Robiquet et Colin :*

Note sur la distillation du succin.

1822. T. XXI, p. 328. *Lecanu et Serbat :*

De l'existence de l'acide succinique dans les térébenthines.

1835. T. LVIII, p. 282. *D'Arcet :*

Essai sur l'acide succinique et sur quelques-unes de ses combinaisons.

3e Série. 1840-1863.

1843. T. IX, p. 89. *Pelletier et Walter :*

Mémoire sur les produits de la décomposition du succin par le feu.

» T. IX, p. 206. *Cahours :*

Recherches relatives à l'action du chlore sur l'éther succinique.

1845. T. XIII, p. 150. *Schrœder :*

L'acide succinique est un bihydrate de biméthylène d'oxyde, de carbone et d'acide carbonique.

1846. T. XVI, p. 66. *Malaguti :*

Basicité de l'acide succinique.

1849. T. XXV, p. 253. *Dessaignes :*

Conversion du malate de chaux en acide succinique.

1860. T. LVIII, p. 330. *Pasteur :*

La glycérine et l'acide succinique sont des produits de la fermentation alcoolique. Leur séparation et leur dosage.

» T. LVIII, p. 421. *Pasteur :*

Présence de l'acide succinique dans le vin et dans les liquides ayant subi la fermentation alcoolique.

» T. LIV, p. 20. *Schmidt :*

Sur la transformation de l'acide tartrique en acide malique et en acide succinique.

» T. LIX, p. 443. *Riche :*

Hydrocarbures fournis par l'action de la baryte sur l'acide succinique.

» T. LX, p. 119. *Kékulé :*

Note sur l'action du brome sur l'acide succinique, et sur la transformation des acides bromés en acides tartrique et malique.

1860. T. LX, p. 117. *Perkin et Duppa :*

Acide bibromosuccinique.

1861. T. LVI, p. 224. *Maxwel Simpson :*

Préparation de l'acide succinique par l'action de la potasse sur le cyanure d'éthylène.

» T. LXI. p. 484. *Pasteur :*

Sur la transformation de l'acide succinique en acide tartrique.

» T. LXIII, p. 366, *Kékulé :*

Sur les acides fumarique et malique et sur leurs rapports avec l'acide succinique.

1862. T. LXIV, p. 487. *Maxwel Simpson :*

Production de l'acide succinique par le cyanure d'éthylène et la potasse.

» T. LXV, p. 120. *Kékulé :*

Préparation et caractères de l'acide succinique bibromé.

» T. LXV, p. 407. *Berthelot et Péan de Saint-Gilles :*

Action de la chaleur en vase clos sur l'acide succinique.

» T. LXVI, p. 482. *Kékulé :*

Transformation du chlorure de fumaryle en chlorure de dibromosuccinyle, acide isobromosuccinique.

1863. T. LXVII, p. 293. *Lourenço :*

Action des acides diatomiques sur le glycol.

Acide succinoéthylénique et glycol succinique.

» T. LXIX, p. 275. *Hugo Schiff :*

Acide disuccinique.

4e Série (depuis 1864).

1864. T. II, p. 382. *Kékulé :*

Produits accessoires de l'action du brome sur l'acide succinique.

1868. T. XIV, p. 204. *E. Bourgoin :*

Électrolyse de l'acide succinique et des succinates.

1869. T. XVII, p. 470. *Nœldecke :*

Nouvelle synthèse de l'acide succinique.

1873. T. XXIX, p. 375. *E. Bourgoin :*

Action du bronze sur l'acide bibromosuccinique. (1er mémoire.)

III. — Bulletin de la Société chimique.

Ancienne Série.

Répertoire de chimie pure de Bareswill.

1862. P. 180. *Maxwel Simpson :*

Synthèse de l'acide succinique.

» P. 182. *Geuther :*

Production de l'acide succinique au moyen du gaz de l'éclairage.

» P. 192. *Arppe :*

Produits d'oxydation des matières grasses.

Nouvelle Série.

1864. T. I, p. 167. *Hugo Mueller :*

Sur une nouvelle manière de former les acides malonique et succinique.

» T. II, p. 369. *A. Kékulé :*

Action de l'acide bromhydrique sur les acides polyatomiques.

» T. II, p. 372. *A. Kékulé :*

Produits accessoires de l'action du brome sur l'acide succinique.

» T. II, p. 374. *Catton :*

Synthèse de l'acide succinique par l'acide carbonique et l'acide propionique en présence du sodium.

1865. T. II, p. 132. *Seekamp :*

Sur la décomposition des acides succinique et pyrotartrique.

» T. IV, p. 273. *Linnemann :*

Succinate benzhydrolique.

1866. T. V, p. 287. *Teuchert :*

Acide succinamique.

» T. VI, p. 60. *Kraut :*

Anhydride succinique obtenu par l'action du chlorobenzol sur l'éther succinique.

1867. T. VII, p. 139. *Berthelot :*

Méthode pour la synthèse de l'acide oxalique et de ses homologues.

» T. VIII, p. 108. *Wichelhaus :*

Sur la constitution de l'acide succinique.

» T. VIII, p. 109. *Meissner et Shepard :*

Transformation de l'acide benzoïque en acide succinique.

» T. VIII, p. 353. *Claus :*

Recherches sur les acides bibasiques.

» T. VIII, p. 394. *Berthelot :*

Oxydation de l'acide succinique.

» T. VIII, p. 436. *Maxwel Simpson :*

Sur la formation de l'acide succinique, en partant du chlorure d'éthylidène.

1868. T. IX, p. 301. *E. Bourgoin :*

Electrolse de l'acide succinique.

» T. IX, p. 316. *Erlenmeyer et Mulhaeuser :*

Sur l'acide succinique obtenu par le chlorure d'éthylidène.

» T. IX, p. 455. *Berthelot :*

Transformation de l'acide succinique en acide buthyrique par l'acide iodhydrique.

» T. X, p. 405. *Eller et Wichelhaus ;*

Sur l'acide succinique dérivé de l'acide chloropropionique.

» T. X, p. 454. *V. de Richter :*

Formation de l'acide succinique avec l'acide isoiodopropionique. Préparation et propriétés de l'acide parasuccinique.

» T. XI, p. 158. *H. Byk:*

Sur l'acide isosuccinique.

1869. T. XII, p. 52. *L. Carius :*

Transformation de l'acide phénaconique en acide succinique.

1870. T. XIII, p. 51. *Barfoed :*

Séparation de l'acide succinique et de l'acide malique.

» T. XIII, p. 347. *Weselesky :*

Sur quelques dérivés succiniques.

» T. XIII, p. 522. *B. Credner:*

Caractères distinctifs de l'acide sulfofumarique et de l'acide sulfosuccinique.

1871. T. XV, p. 124. *Mlle Anna Wolkow.*

Action du chlorure de succinyte sur la paracrésylsulfomide.

» T. XVI, p. 304. *Saytzeff:*

Transformation de l'acide succinique en alcool diatomiqu.

1872. T. XVIII, p. 76. *Muretow :*

Action de l'acide succinique sur l'acide amidobenzoïque.

» T. XVIII, p. 77. *Mme A. Leckmann:*

Sur la succinylbenzoïne.

1873. T. XIX, p. 148. *E. Bourgoin :*

Action du brome sur l'acide dibromosnccinique (1er mémoire).

» T. XIX, p. 194. *Jungfleisch :*

Sur la synthèse des matières organiques douées du pouvoir rotatoire.

» T. XX, p. 70. *E. Bourgoin :*

Transformation de l'acide succinique en acide maléique.

1874. T. XXI, p. 110. *E. Bourgoin:*

Sur la solubilité de l'acide succinique dans l'eau.

T. XXI, p. 404. *E. Bourgoin :*

Acide tribromosuccinique.

T. XXI, p. 266. *Steiner:*

Synthèse de l'acide succinique.

T. XXII, p. 461. *Erlenmeyer:*

Action de l'acide nitrique sur quelques acides organiques.

IV. — Histoire, mémoires et comptes rendus de l'Académie des sciences.

1699. Histoire, p. 52. *Boulduc :*

Le sel volatil de succin est de nature acide.

1738. Mémoires, p. 197. *Geoffroy :*

Présence du sel de succin dans les infusions de succin porphyrisé.

1742. Mémoires, p. 143, *Bourdelin :*

Premier mémoire sur le succin.

1853. Comptes rendus, t. XXXVI, p. 1050. *Gehrardt et Chiozza :*

Sur les acides organiques anhydres.

1849. Comptes rendus, t. XLVIII, p. 852 } *Dessaignes :*
— t. L, p. 759 }

Transformation de l'acide tartrique en acide succinique, au moyen de l'iodure de phosphore.

V. — Rapports annuels de Berzélius à l'Académie des sciences et Annuaire des sciences chimiques (1840-1847).

1841. T. II, p. 135. *Bromeis :*

Production d'acide succinique dans l'action de l'acide azotique sur les corps gras.

1842. T. III, p. 132. *Wackenroder :*

Forme cristalline de l'acide succinique.

» T. III, p. 140. *Fehling :*

Action de l'acide sulfurique sur l'acide succinique.

1843. T. IV, p. 194. *Ronalds :*

L'acide succinique se forme par la réaction de l'acide nitrique sur la cire blanche.

1843. T. IV, p. 391. *Radcliff :*

Présence de l'acide succinique parmi les produits de la réaction de l'acide nitrique sur le blanc de baleine.

1844. T. V. *Dœpping :*

Des succinates.

» T. V, p. 202. *Zwenger.*

L'acide succinique existe dans l'Artemisia absinthium.

1845. T. VI, p. 260. *Dœpping.*

Préparation de l'acide succinique.

» T. VI, p. 260. *Kœnke :*

Préparation de l'acide succinique avec la laitue vireuse.

» T. VI, p. 220. *Fehling :*

Des succinates. Constitution de l'acide succinique.

» T. VI, p. 443. *Fehling :*

Succinate éthylique.

VI. — Journal de chimie médicale (*Chevallier*).

1833. T. XI. *A. Chereau :*

Note relative à l'acide succinique.

1839. T. XV. *Recluz :*

Note sur la variété blanche et opaque du succin.

VII. — Dictionnaires scientifiques.

1765. Encyclopédie ou Dictionnaire raisonné des sciences, des arts et des métiers, publié à Neufchâtel, chez Samuël Faulche, p. 603. *Docteur Roux :*

Du succin.

1778. Diotionnaire de chimie, de *Macquer*, t. II, p. 446.

Vers 1800. Encyclopédie méthodique. Dictionnaire de chimie de *Guyton de Morveau* (1er vol.). Acide du succin.

1803. *Cadet.* Dictionnaire de chimie, t. I, p. 88.

1810. *Klaproth et Wolff.* Dictionnaire de chimie, t. V, p. 152.

VIII. — Ouvrages divers.

1563. *George Agricola* omnia opera (in 2e). De natura fossilium.

1709. *J. Maur. Hoffmann.* Acta laboratorii chemici altdorfini.

Vers 1740. *Fréd. Hoffmann.* Observationes Chimico Physicæ, p. 202.

1759. *Pott.* (Traduction de Demachy.) Dissertations chimiques, t. IV, p. 340.

1785. *Scheele.* Mémoires de chimie (in-12), 2 vol.

1792. *Fourcroy.* Philosophie chimique, 1re édit., p. 168.

1801 (an IX). *Fourcroy*. Système des connaissances chimiques et de leurs applications aux phénomènes de la nature. T. IV, p. 516.

1849. *Reich.* Annuaire de chimie de Millon : Présence de l'acide succinique dans les bois fossiles.

Neubauer et Vogel. De l'urine et des sédiments urinaires. 5e édit., trad. du docteur Gautier (Savy), p. 47.

Vu, bon à imprimer :

Le Directeur de l'École supérieure de pharmacie,

A. CHATIN.



TABLE DES MATIÈRES

Paris. — STALIN et PELLUARD, imprimeurs, rue Saint-Jacques, 225